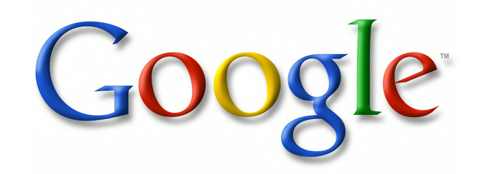
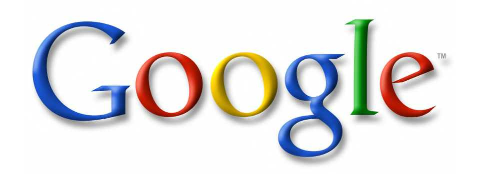
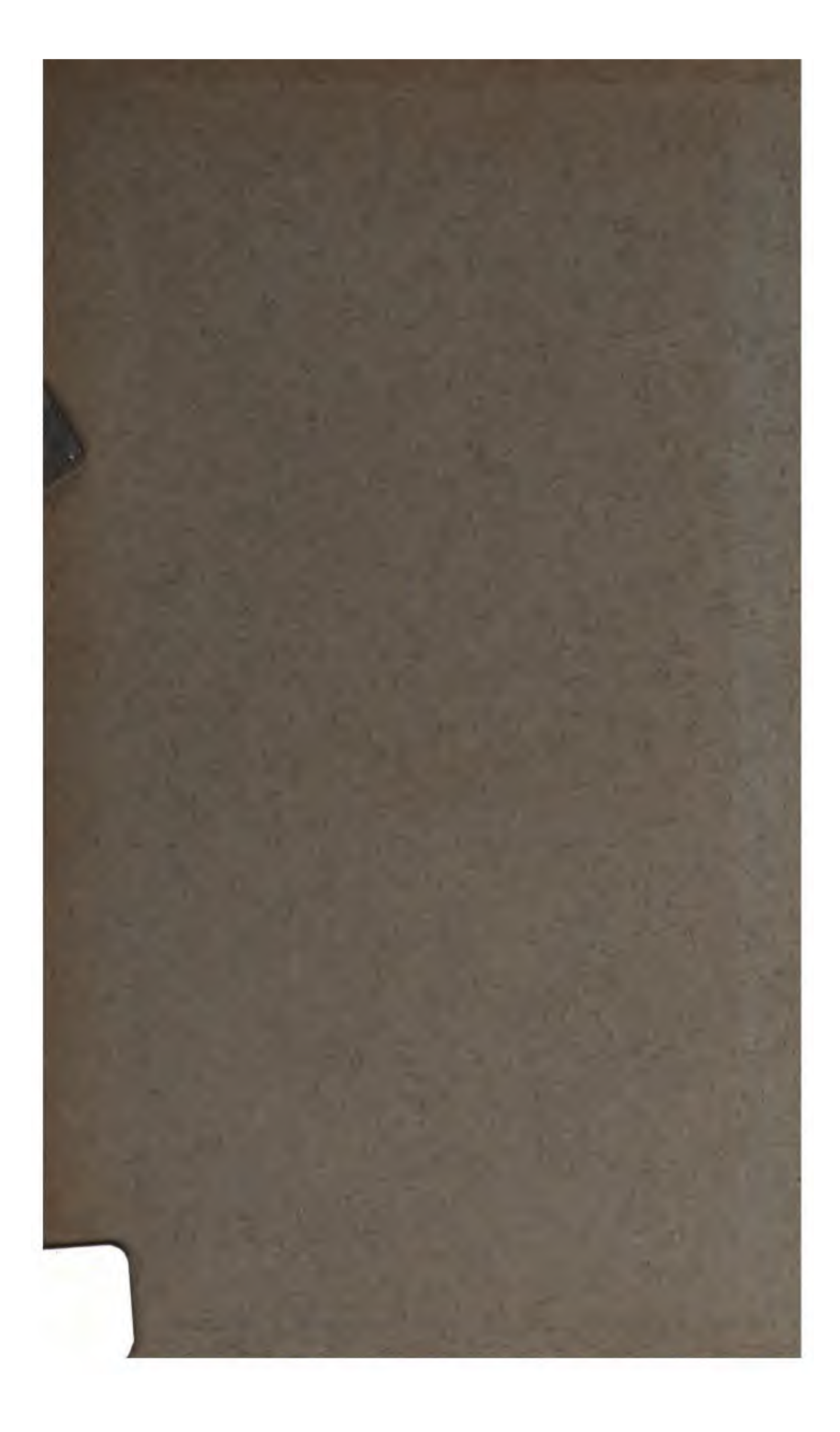






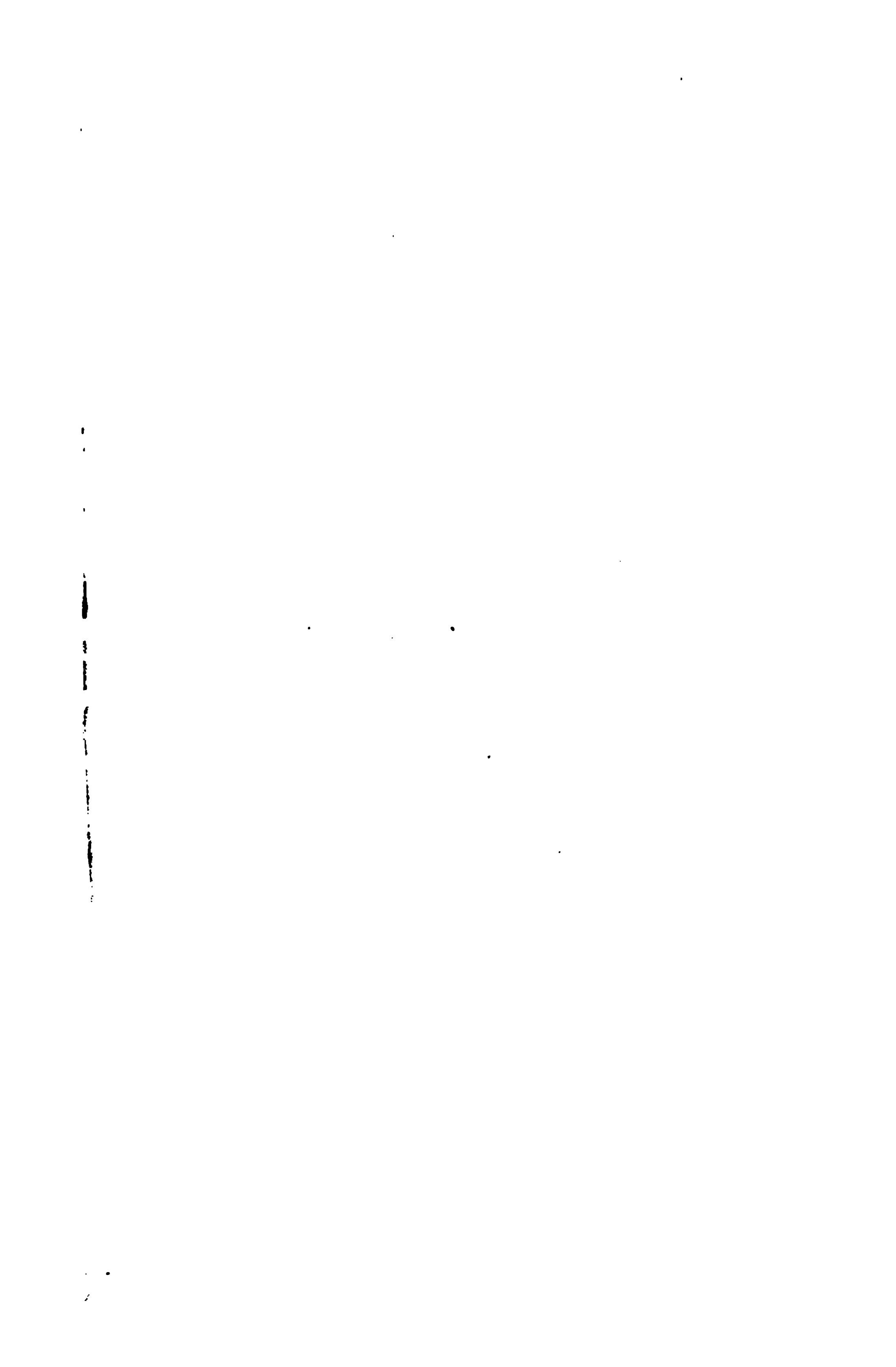














Rudolf von Wagner's

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1882.

Fortgesetzt

von

Dr. Ferdinand Fischer.

XXVIII. oder Neue Folge XIII. Jahrgang.

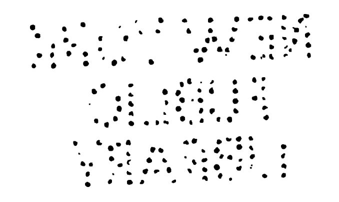
Mit 312 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1883.





Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—232.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 501—582.)

IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Thonindustrie, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

(Seite 583—675.)

V. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 676—953.)

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 954—1015.)

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1016—1061.)

VIII. Gruppe.

Brennstoffe und Elektricität.

(Seite 1062—1172.)

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

A. Roheisen und Nebenprodukte.

I. *Eisenerze und Eisenuntersuchung.*

Die Hämatitlager von West-Cumberland bespricht J. D. Kendall[1]). — Die Geologie des Eisens wird von E. Reyer[2]) eingehend erörtert.

Eisenerze der Neuberg-Mariazeller Gewerkschaft hatten nach F. Lipp[3]) folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	63,74	70,50	70,64	76,57
Manganoxydoxydul	2,98	2,94	3,69	4,03
Kupferoxyd	0,019	0,30	Spur	0,053
Kobalt- und Nickeloxydul	—	—	0,095	—
Antimon	—	Spur	—	—
Thonerde	5,86	2,12	2,41	1,52
Kalk	1,86	1,25	0,70	0,90
Magnesia	4,85	5,62	5,88	4,44
Quarz und geb. Kieselsäure	18,10	14,70	14,30	10,80
Phosphorsäure	0,057	0,023	0,036	0,019
Schwefelsäure	0,240	0,342	0,003	0,002
Glühverlust	2,56	2,10	2,60	1,90
	99,766	99,895	100,354	100,234

Blackband-Eisenerz in West-Virginien enthielt nach S. P. Sharples[4])

	Davis Creek	Helen	Llannelly
Kieselsäure	3,60	4,93	7,20
Phosphor	0,25	0,87	0,295
Schwefel	0,41	1,07	0,26
Metall. Eisen	31,46	36,43	33,68

1) Iron 20 S. 124.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 90 und 109.
3) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1882 S. 37.
4) Iron 18 S. 523.

Die Eisenerze der Maximilianshütte[1]) bestehen in der Oberpfalz aus reichem Brauneisenstein, in Ober- und Mittelfranken aus Spath und Brauneisenstein, sowie aus Oolith. Die Erze von Kamsdorf und Könitz bestehen aus Spath und Brauneisenstein, von Ilmenau und Gehren aus Eisenglanz und Rotheisenstein, in den reussischen Fürstenthümern treten Späthe, Magnet- und kalkiger Rotheisenstein auf. Die Hauptlager von Eisenstein in Bayern befinden sich bei Sulzbach in der Oberpfalz. Dieselben treten in der mittleren Juraformation auf und bilden stockförmige Lager. Sulzbacher Brauneisensteine bestehen im Durchschnitt aus:

	I	II
Eisenoxyd	52,489	72,40
Manganoxyd	20,998	2,43
Kalk	1,423	—
Thonerde	3,951	3,21
Kieselerde	7,492	8,68
Phosphorsäure	0,760	0,93
Glühverlust	12,200	12,14
	99,313	99,79

In Thüringen liefern die Kamsdorfer und Könitzer Gruben fast ausschliesslich den Bedarf an Erzen für die Hochöfen in Unterwellenborn, welche theils Spiegeleisen mit 10 bis 12 Proc. Mangangehalt, theils Bessemerroheisen erblasen. Ein Theil der Produktion an Bessemerroheisen wird in dem dortigen Bessemerstahlwerk seit 2 Jahren direkt von den Hochöfen weg zu Stahl verblasen, ohne jedes Umschmelzen, aber der grösste Theil der Produktion wird verkauft. Die Erzformation, welche das Material zu vorstehenden Roheisensorten liefert, tritt im Zechstein auf, in 2 Lagern von wechselnder Mächtigkeit und theilweise stockförmiger Anhäufung von 20 bis 25 Meter Dicke. Die Erze bestehen vorwiegend aus körnigem und kleinblätterigem Spatheisenstein, theils aus Brauneisenstein, gebildet durch Zersetzung der Späthe. Das obere Lager führt Mangan reichere Erze und dient vorzugsweise zu Spiegeleisen, das untere, mächtigere, dient mehr zur Herstellung von Bessemerroheisen. Spath- von Kamsdorf (I) und Brauneisenstein von Kamsdorf (II) haben folgende Zusammensetzung:

	I	II
Eisen	39,40	48,98
Mangan	3,10	4,85
Kalk	4,68	3,28
Magnesia	1,24	0,86
Thonerde	1,02	2,41
Kieselsäure	3,52	3,46
Phosphor	0,016	0,025
Glühverlust	28,795	14,55

1) Stahl und Eisen 1882 S. 35.

Rotheisenstein von Ilmenau und Gehren (durchschn.).

Eisen	54,58
Mangan	Spur
Kalk	8,49
Magnesia, Thonerde	Spur
Kieselsäure	10,21
Schwefelsäure, Baryt	2,10
Phosphor	0,034
Glühverlust	2,34

Der Eisenerz-Distrikt von Bilbao in Spanien wird eingehend von W. Gill [1]) besprochen, namentlich die Gruben des eigentlichen Bilbao-Distriktes, d. h. die, deren Fortschaffungswege mit dem Bilbaoflusse in Verbindung stehen. Diese Lager lassen sich in 7 Gruppen scheiden: 1) Ollargan und 2) Iturrigorri: braunes Erz, stark mit Thon vermischt, 3) Castrejana: braunes Erz, 4) Matamoros: braunes Erz in grossen Lagern, 5) El Regato: braunes Erz (gegenwärtig nicht im Abbau), 6) Triano und Somorrostro: rothes und braunes Erz (dies sind die bedeutendsten Lager) und 7) Galdames: braunes Erz. Nach officiellen Angaben war die Förderung dieser Gruben im J. 1881 = 2 800 075 Tonnen. Hieran waren die einzelnen Gruppen folgendermaassen betheiligt:

21 Gruben in Ollargan, Iturrigorri und Castrejana	84 128	Tonnen,
4 „ „ Matamoros	568 149	„
38 „ „ Triano und Somorrostro	2 031 055	„
2 „ „ Galdames	116 743	„
Summe	2 800 075	Tonnen

Hiervon lieferten Matamoros, Triano und Somorrostro allein 2 599 204 Tonnen oder gegen 93 Proc. Die in diesen Lagern gefundenen Eisenerze sind an Ort und Stelle unter folgenden Namen bekannt: Campanil (rothes Hämatiterz), Rubio (braunes Hämatiterz), Vena dulce (weisses, reiches Hämatiterz, beiden Lagern gemeinsam), Carbonato de hierro (Spatheisenstein). Das letztere ist bis jetzt nicht ausgeführt worden. Die gegenwärtig für den Verkauf gewonnenen Erzsorten vertheilen sich auf die verschiedenen Gruppen ungefähr in folgendem Verhältniss:

Ollargan, Iturrigorri und Castrejana	Rubio,
Matamoros	Vena $^1/_3$, Rubio $^2/_3$,
El Regato	Rubio,
Somorrostro und Triano	Campanil $^1/_8$, Vena $^3/_8$, Rubio $^4/_8$,
Galdames	Rubio.

Die folgenden Analysen zeigen die Durchschnittszusammensetzung der in den bedeutendsten Gruben der Orconera Iron Ore Company gewonnenen Erze:

[1]) Stahl und Eisen 1882 S. 337.

Bestandtheile	Rothes Erz	Braunes Erz	
	Campanil	Orconera	Concha
Eisenoxyd	78,00	79,96	78,29
Thonerde	0,21	1,44	1,15
Manganoxyd	0,86	0,70	0,74
Kalk	3,61	1,00	0,50
Magnesia	1,65	0,55	0,02
Kieselsäure	5,91	8,10	8,80
Schwefelsäure	0,01	0,10	0,05
Schwefel	Spur	0,05	0,04
Phosphor	0,03	0,03	0,02
Kohlensäure	5,00		
Gebundenes Wasser	4,60	8,25	10,55
	99,91	100,18	100,16
Metallisches Eisen	54,62	55,97	54,80

Ferner folgt eine Analyse des Vena-dulce-Erzes, wobei indess zu bemerken ist, dass der Eisengehalt dieses Minerals in der Regel höher, bis zu 59, durchschnittlich aber 58 Proc. ist:

Eisen	57,540 Proc.
Mangan	1,130
Thonerde	4,410
Kalk	0,510
Magnesia	0,580
Kieselsäure	4,320
Schwefel	0,019
Phosphor	0,022
Glühverlust	1,320

Ein Regenerativröstofen für Dannemora-Eisenerze wurde von H. Dillner[1]) construirt.

Untersuchung von Eisen und Eisenerzen.

Mikroskopische Untersuchung des Eisens. Nach A. Martens[2]) machte sich bei mikroskopischen Untersuchungen über Gefügeverhältnisse der Metalle und namentlich von Eisen und Stahl sehr bald das Bedürfniss nach einem Instrumente fühlbar, welches die Vornahme der Untersuchung auch an grösseren Stücken gestatten würde. Man ist nur selten im Stande, von grösseren Metallstücken solche Theile abzutrennen, welche sich direkt als Objekte für die mikroskopische Untersuchung eignen. Das für solche Untersuchungen vom Verf. construirte Instrument hat einen schweren gusseisernen Fuss, welcher auf einer ringförmigen Sitzfläche den massiven halbkugelförmigen Objekt-

1) Jern. Kont. Annal. 1881 S. 269.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *372; Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1882 S. *233.

tisch trägt. Dieser ist mit einer kreisförmigen Tischplatte versehen, welche in den Tischkörper mehr oder minder tief eingeschraubt werden kann. An der Tischplatte können kleinere Objekte mittels der gebräuchlichen Klammerfedern festgeklemmt werden. Die bewegliche Tischplatte ist nicht dringendes Erforderniss, da man die Halbkugel selbst auf ihrem Sitz beliebig drehen und neigen kann; sie ist aber für die Arbeit recht bequem, namentlich wenn man ein Objekt nach einander von allen Seiten beleuchten will. Alsdann muss der zu untersuchende Punkt nahezu in die Rotationsachse des Tisches gebracht werden. Ferner leistet die drehbare Tischplatte beim Photographiren wesentliche Dienste, wenn man den Tisch so weit in den Untersatz hineinschraubt, dass der Objektpunkt mit dem Kugelmittelpunkt des Tisches zusammenfällt. Alsdann kann man mit leichter Mühe die beste Beleuchtung durch Lagenänderung des Tisches einstellen. Der halbkugelförmige Tisch muss aus diesem Grunde sanft, aber so schwer beweglich sein, dass er in jeder Einstellung stehen bleibt. Dies wird dadurch am besten erreicht, dass man die auf ihren Sitz aufgeschliffene und darum leicht bewegliche Kugelfläche mit einer Schmiere aus Talg und Wachs bestreicht, welche genügend zähe ist, um den Tisch in seiner Lage festzuhalten. Das eigentliche Stativ des Instrumentes ist ebenfalls sehr vielseitig beweglich. Erreicht wurde dies durch Anbringung zweier Kugelgelenke, deren Kugeln hohl sind und einen verhältnissmässig grossen Durchmesser erhalten haben. Die untere Kugel ist in ein schalenförmiges Lager am Stativfuss gebettet und kann in demselben mittels eines Klemmringes festgeklemmt werden. Die zweite Kugel steht mit der ersten durch ein knieförmiges Rohr in fester Verbindung und ist von der Schale, an welcher der Tubus des Instrumentes befestigt ist, umgeben, welche durch den zugehörigen Klemmring auf der Kugel festgeklemmt wird. Damit jederzeit ein sicheres Klemmen und somit eine feste Einstellung des Tubus erzielt werden kann, sind die ringförmigen Klemmflächen in den beiden Ringen möglichst nahe gegen die Mittelebene der Gelenkkugeln gerückt, während die Klemmflächen in den Lagerschalen mehr von dieser Ebene entfernt sind. Durch diese unsymmetrische Anordnung der Klemmflächen wird ein leichtes Loslassen der Klemmung erzielt. Da es s[illegible] bei den Untersuchungen der Metalle fast regelmässig nur [illegible]

Fig. 1.



Vergrösserungen handelt, so wurde für die Tubusverschiebung nur eine recht ausgiebige Einstellung mittels Trieb- und Zahnstange vorgesehen und von der Anbringung einer eigenen Beleuchtungslinse Abstand genommen, weil es bei diesen schwachen Vergrösserungen genügt, das Objekt in der gehörigen Weise dem Lichte zuzuwenden, was ja bei der beschriebenen Einrichtung des Objekttisches immer leicht ausgeführt werden kann[1]).

Die Erfahrung lehrt, dass die Zuverlässigkeit einer Beurtheilung aus dem äusseren Anschein der Bruchfläche auf die Zusammensetzung und damit auf die Verwendbarkeit des Eisenbarrens für bestimmte Zwecke gewöhnlich genügend ist, so lange man es mit Eisensorten derselben Produktion zu thun hat. Diese Urtheile sind jedoch subjektiver Natur und werden unzuverlässiger, je mehr die Vorgänge während der Erzeugung des Eisens verändert werden[2]). Die Schwierigkeit einer solchen Beurtheilung liegt hauptsächlich in der Struktur des Eisens begründet, welche veranlasst, dass die Bruchfläche an sich uns nicht das wahre Wesen desselben offen legen kann. Es gibt nämlich unter den Gefügeelementen des Eisens solche, welche eine Trennung an gewissen Stellen besonders erleichtern. Die Folge ist, dass diese Elemente oder deren nächste Umgebung mehr blossgelegt werden als die widerstandsfähigeren; sie kommen daher auf der Bruchfläche ganz besonders zur Erscheinung. Ein eingehenderes Studium der Bruchflächen kann uns aus diesem Grund auch dann keinen tiefen Einblick in die Gefügeverhältnisse des Eisens gewähren, wenn wir es mit bewaffnetem Auge vornehmen wollten. Bei der mikroskopischen Untersuchung kann man in der Masse des grauen Roheisens finden, dass die scharfen Graphitrisse fast nie die Flächen des weissen Eisens berühren, so dass es scheint, als ob beim Erstarren die Graphitblätter den gebundenen Kohlenstoff aus dem Eisenbade an sich gezogen hätten. Auf der Schlifffläche des Spiegeleisens findet man mehr geschlossene Formen, die einzelnen Figuren nehmen eine bestimmtere, Tannenbaum ähnliche Gestalt an. Die kleinen Tannenbäume gehen allmählich in Linien über und diese wieder in eine Aneinanderreihung von Punkten. Alle diese besprochenen Erscheinungen in der Schlifffläche von Spiegeleisen entsprechen nun dem weichen, grauen Eisen, welches also im Spiegeleisen eingesprengt vorkommt. Die Krystallisation der Graphitblätter zeigt eine ziegeldachartig angeordnete Aneinanderreihung von hexagonalen Schuppen; sie kommen gut ausgebildet meist nur im grauen Eisen, selten im Spiegeleisen vor. Die Krystallisation des grauen Eisens und die des weissen Eisens kommt oft zusammen vor; vollständig getrennt erscheint sie selten. Die grossen Spiegelflächen des Spiegeleisens bestehen, namentlich in den Krystallblättern der Hohlräume, ebenfalls aus einer Anhäufung verschiedener Krystalle in einer

---

1) F. Schmidt u. Haensch in Berlin liefern dasselbe für 80 M.

2) Vergl. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1878 S. 11, 205 u. 481; 1880 S. 397.

und derselben Fläche. Die ausgebildeten Krystallformen vom Spiegeleisen sind rhombische Säulen, selten mit scharfen Endflächen.

Eine der hervorragendsten Aufgaben für die mikroskopische Untersuchung würde es nun sein, solche Behandlungsweisen der Schliffe von Eisen und Stahl zu finden, welche im Stande sind, die einzelnen Flächen vollkommen von einander zu trennen und etwa durch Chemikalien kenntlich zu machen; es würde also z. B. darauf ankommen, ein Mittel zu finden, welches zunächst das graue Eisen mehr ätzt als das weisse; dann würde es zweckmässig sein, ein Mittel zu finden, welches umgekehrt die Partien des weissen Eisens schneller fortnimmt als die des grauen; ferner müsste man Mittel suchen, die auf chemischem Wege die einzelnen Gefügeelemente (auch diejenigen, welche bisher weniger scharf getrennt werden konnten) zu färben im Stande wären, wie es z. B. gemacht werden kann durch Lösung von rothem Blutlaugensalz und Oxalsäure. Aus dem Gemenge dieser beiden Stoffe würden sich die Oxyde niederschlagen, schliesslich Berliner Blau sich bilden und zwar in verschiedener Dicke auf den verschiedenen Bestandtheilen. Sobald man ferner die Flächen in der Spiritusflamme anlaufen lässt, bemerkt man, dass die einzelnen Theilchen die Anlauffarbe verschieden schnell annehmen; das graue Eisen nimmt sie schneller an als das Spiegeleisen. Infolge dessen erscheinen die Flächen des Spiegeleisens noch gelb angelassen, während das graue Eisen schon vollkommen blau geworden ist. Infolge einer Täuschung kommt es leicht vor, dass man unter dem Mikroskop im ersten Augenblick die Flächen in verkehrter Ordnung der Tiefe nach hintereinander zu sehen glaubt. In Wirklichkeit sind die blauen Stellen tiefer als die gelben. Ist die Ausbildung der Anlauffarben weiter vorangeschritten, sodass das Spiegeleisen bereits blau ist, so erscheinen die nun helleren Figuren des grauen Eisens unter dem Mikroskop höher, wie ja manche optische Täuschung bei der mikroskopischen Untersuchung vorkommt. Es kann die mikroskopische Untersuchung der Beihülfe der Chemie durchaus nicht entbehren; aber die Chemie muss hier in ganz anderer Weise eingreifen, als dies durch die allgemeine Analyse zu geschehen vermag. Hier kommt es vorwiegend darauf an, die Gefügeelemente dem Auge sichtbar zu machen und das sichtbar gemachte Element als einer Legirung von ganz bestimmter Zusammensetzung angehörig zu kennzeichnen. Hat man dies erreicht, so würde man durch mechanische oder chemische Mittel die Gefügetheile von einander trennen und nunmehr die einzelnen gleichartigen Theile einer Analyse unterwerfen können, um so den indirekten Nachweis zu führen, dass man es in der That mit Legirungen von dieser oder jener bestimmten Zusammensetzung zu thun hatte. Wäre man im Stande, die einzelnen Gefügetheilchen in der eben geschilderten Weise ganz scharf von einander zu trennen, so würde das Mikroskop auch im Stande sein, der Praxis als Untersuchungsmittel grosse Dienste zu leisten; es würde gegenüber der chemischen Analyse den Vortheil gewähren, dass es leicht zu handhaben und anzuwenden wäre, dass es alle Gefügeverhältnisse in den Querschnitten vollkommen

klar legte und aus den auftretenden Reactionen die Zusammensetzung der Gefügebildner erkennen liesse. Aus der Form der Einzelflächen würde man Schlüsse auf die Erstarrungs- und Krystallisationsverhältnisse ziehen können.

Bemerkenswerth sind ferner Untersuchungen, welche sich mit der Veränderung der Gefügeverhältnisse der Metalle bei dauernder Einwirkung äusserer Kräfte befassen; Studien also, welche die Vorgänge des Bruches, des langsamen wie des schnellen, verfolgen, welche die allmähliche Einwirkung der Ofenprocesse klarlegen wollen, welche ferner dem Fortschreiten der Einwirkung chemischer oder physikalischer Behandlung von der äusseren Oberfläche des Metalls aus bis in das Innere desselben nachspüren. Es sei hier nur an die Möglichkeit erinnert, beispielsweise aus den Proben des Cementstahlprocesses ebensowohl auf den Vorgang der Texturänderung zu schliessen als auch aus dem aufmerksamen Vergleich aller Stadien vielleicht einen Einblick in das Wesen der Molekularwanderung zu erhalten. Auch das Verbrennen des Stahls gibt ein sehr ausgiebiges Arbeitsfeld für das Mikroskop, ebenso die Blasenbildung im Stahl (S. 97). Die molekularen Umlagerungen während des Härtens, die Wirkung einer oftmaligen Wiederholung dieses Processes würden sicherlich der mikroskopischen Untersuchung zugänglich sein. Wir wissen ferner von den Wöhler'schen Dauerversuchen, dass auf den Bruchflächen der durch wiederholte Inanspruchnahme zugrunde gegangenen Stäbe merkwürdige, scharf ausgeprägte Erscheinungen auftreten. Man bemerkt auf solchen Bruchflächen gewöhnlich eine scharf abgegrenzte Viertelellipse, deren Grenze auch unter dem Mikroskop noch in ganzer Schärfe hervortritt. Innerhalb der Ellipse gewahrt man bei passender Beleuchtung Furchen und Streifungen, welche normal zu den Aequidistanten der Ellipse verlaufen und deren Fortsetzungen über die Ellipse hinaus sich mehr oder weniger normal zu den Begrenzungsflächen des Probestückes zu stellen pflegen. Diese letztere Erscheinung findet man nun ganz regelmässig bei Körpern, welche eine feinkörnige Bruchfläche zeigen. Je feinkörniger der Bruch, desto schärfer treten die Linien hervor. Wird endlich das Material sehr feinkörnig, so treten alle Erscheinungen des muschelförmigen Bruchs von strukturlosen Körpern auf, wie wir sie am Feuerstein, Glas u. s. w. beobachten. Der muschelförmige Bruch zeigt aber wiederum elliptisch begrenzte, gewellte Flächen, in welchen man scharf ausgeprägte Streifungen findet, die normal zu den Ellipsen stehen. Diese Streifen entsprechen, wie es scheint, den erwähnten Furchungen der Wöhler'schen Bruchproben. Studiert man diese Erscheinungen an Brüchen von Glas oder ähnlichen Stoffen, so findet man bald mit Hülfe des Mikroskops, dass die Regelmässigkeit in diesen Gebilden eine sehr weitgehende ist. Die Normalstreifen bestehen aus zweiflächigen, prismatischen Erhöhungen, welche das elliptisch gekrümmte Wellenthal durchsetzen und zunächst nicht über den Rücken der Wellen fortlaufen, bis diese endlich flacher werden oder fast ganz verschwinden. Aber auch dann noch

kommen die elliptischen Linien zum Ausdruck, indem alle Verästelungen der Normalstreifen wieder auf Linien zu beginnen pflegen, welche den vorbeschriebenen Ellipsen entsprechen.

Bestimmung von Sauerstoff im Eisen. Nach A. Ledebur[1]) enthalten viele Sorten schmiedebaren Eisens Sauerstoff, und zwar im Schweisseisen als Eisenoxyduloxyd mechanisch der Hauptmenge des Eisens beigemengt, im Flusseisen wahrscheinlich als Eisenoxydul gelöst, gewissermaassen legirt. Quantitativ steht dieser gelöste Sauerstoff des Flusseisens jenen mechanisch beigemengten des Schweisseisens zwar durchschnittlich nach, seine Einwirkungen auf die Eigenschaften des Eisens sind aber grösser und ist daher die Bestimmung dieses im Flusseisen gelösten Sauerstoffes kaum minder wichtig als die des Schwefels und Phosphors. — Grosse Sorgfalt ist auf die Erlangung reiner und trockener Eisenspäne zu verwenden. Die Gewinnung fettfreier Späne gelingt am besten, wenn man einen frischen Bohrer schmieden, in fettfreiem Wasser härten lässt und mit demselben auf reiner Unterlage die Späne ausbohrt. Feilen sind zunächst mit Aether, dann mit Alkohol zu reinigen und doch werden die Späne meist geringe Mengen organischer Stoffe enthalten. Zur Entfernung der letzten Spur Feuchtigkeit und der kleinen Menge organischer Stoffe glüht man die Späne in reinem und vollständig trockenem Stickstoff, welcher durch Erwärmen von 1 Th. salpetrigsaurem Natrium, 1 Th. salpetersaurem Ammonium, 1 Th. dichromsaurem Kalium und 10 Th. Wasser hergestellt, durch Eisenvitriollösung und über glühende Kupferspäne geleitet, schliesslich mittels Phosphorsäureanhydrid getrocknet wird. Der erforderliche Wasserstoff wird aus Zink und Schwefelsäure entwickelt, durch Natronlauge und alkalische Bleilösung, dann durch ein mit platinirtem Asbest gefülltes, erhitztes Rohr geleitet, schliesslich mit concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Von den zu untersuchenden Eisenfeilspänen werden etwa 15 Grm. mittels Porzellanschiffchen in ein etwa 18 Millim. weites, 70 Centim. langes Glasrohr geschoben, welches dann mittels Kautschukpfropfen und T-Rohr mit den den trocknen Stickstoff und Wasserstoff zuführenden Leitungen verbunden wird, während das andere ausgezogene Ende das mit Phosphorsäureanhydrid beschickte Absorptionsrohr trägt. Zunächst wird bei einem Versuch das Rohr mit den Kupferspänen erhitzt und ein langsamer Strom Stickstoff durch den Apparat geleitet; dann wird nach etwa 2 Stunden das Rohr mit den Eisenspänen erhitzt, während noch ununterbrochen Stickstoff hindurchgeht, um alle flüchtigen Stoffe auszutreiben. Nun erst wird das Absorptionsrohr mit Phosphorsäureanhydrid vorgelegt, der Quetschhahn der Stickstoffleitung geschlossen, der der Wasserstoffleitung geöffnet. Für das Glühen im Wasserstoffstrome genügen 30 bis 45 Minuten. Dann dreht man allmählich die Flammen aus und lässt den Apparat erkalten, während noch unausgesetzt Wasserstoff hindurchgeht. Nach abermals 30 Minuten wird

1) Stahl und Eisen 1882 S. 193.

das Absorptionsrohr entfernt, mit einer besonderen Leitung verbunden, welche zur Verdrängung des eingeschlossenen Wasserstoffes mit Phosphorsäure getrocknete Luft hindurchführt, und schliesslich gewogen. Man wägt nun auch das Schiffchen sammt Inhalt und ermittelt den Gewichtsverlust. Derselbe muss, wenn der Versuch gelungen war, wenigstens annähernd genau mit dem aus dem absorbirten Wasser gefundenen Sauerstoffgehalte stimmen. Ist er geringer als dieser, so lässt sich mit ziemlicher Sicherheit auf eine Fehlerquelle während des Glühens schliessen. Auf diese Weise untersuchtes graues Roheisen ergab keine Gewichtszunahme des Absorptionsrohres, enthielt daher keinen Sauerstoff. Martineisen aus Oberhausen enthielt 0,035 Proc. Sauerstoff, Flusseisen aus Bochum 0,047, Thomaseisen, und zwar Schöpfprobe vor vollständiger Entphosphorung der Birne entnommen, von den „Rheinischen Stahlwerken" 0,068 Proc., Thomaseisen-Schöpfprobe nach beendeter Entphosphorung 0,111 und Schweisseisen von der „Gutehoffnungshütte" 0,515 Proc. Sauerstoff. Nach Ledebur findet die grosse Menge des Sauerstoffes im Schweisseisen ihre genügende Erklärung, wenn man die reichliche Menge Schlacke erwägt, welche allem Schweisseisen beigemengt zu sein pflegt. Die Sauerstoffbestimmung gibt ein Mittel zur ungefähren Gewichtsbestimmung jener Schlacke. Dieselbe wird grösstentheils als Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 mit 27,5 Proc. Sauerstoff, zugegen sein; es beträgt alsdann die Schlackenmenge des Eisens 1,8 Proc.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes ist nach Ledebur die Methode von Mc Greath und Ullgren die empfehlenswertheste. Sie beruht bekanntlich auf dem Zerlegen des Eisens durch Kupferammoniumchlorid, Sammeln des zurückbleibenden Kohlenstoffes auf einem Asbestfilter und Oxydation desselben zu Kohlensäure durch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Chromsäure. Man verwendet hierzu passend eine Kochflasche, deren Hals einen Scheidetrichter trägt, zum Einlassen der Chromsäure und Schwefelsäure, während Gase und Dämpfe durch ein seitlich angebrachtes Rohr abziehen, damit die verdichtete Flüssigkeit langsam in die heisse Schwefelsäure zurückfliesst.

Zur Kenntniss des Kohlenstoffes im Stahl. Die bei der Lösung von Stahl in Kupferchloridchlorammonium zurückbleibende Kohle bestand nach A. Blair[1]) aus 64,54 Proc. Kohlenstoff, 21,03 Proc. Wasser, 8,01 Proc. Sauerstoff, 0,45 Proc. Stickstoff, 3,76 Proc. Chlor und 2,53 Proc. Asche. — Nach G. Zabudsky[2]) schied sich bei der Zersetzung von Gusseisen durch Kupferchlorid oder durch ein Gemisch von Kupfersulfat mit Chlornatrium aus einem Gusseisen, welches keinen Graphit, Mangan, Schwefel oder Phosphor, aber 4,104 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff und 0,23 Proc. Kieselsäure enthielt, der gebundene Kohlenstoff als eine dunkelbraune Substanz aus, welche sich wie ein Kohlehydrat verhielt. Die Resultate der

1) Americ. Chem. Journ. 3 S. 241.
2) Journ. der russischen chem. Gesellschaft 1882 S. 3.

Analyse liessen sich durch die Formel $C_{12}H_6O_3$ ausdrücken. Ungefähr dieselbe Zusammensetzung hatten die Rückstände, als die Zersetzung des Gusseisens durch Chlorsilber und auf elektrischem Wege ausgeführt wurde. Das Kohlehydrat aus dem Gusseisen lässt sich leicht nitriren und gibt Haloïdderivate, z. B. die Jodverbindung $C_{60}H_{29}JO_{15}$.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes bringt man nach F. Watts[1]) die Probe in ein Verbrennungsrohr, erhitzt und leitet trocknes Chlor hindurch, bis das Eisen völlig als Chlorid verflüchtigt ist, worauf man den Kohlenstoff durch Verbrennung im Sauerstoff bestimmt. Gleichzeitig erhält man auf diese Weise den Gehalt an Schlacke, da auch das Silicium als Tetrachlorid entweicht, welches in Wasser geleitet Kieselsäure bildet und so zur Bestimmung des Siliciums dienen kann (vgl. J. 1881. 6).

Die in den Vereinigten Staaten üblichen Methoden der Stahlanalyse wurden auf dem Harrisburg Meeting des American Institute of Mining Engineers beschrieben[2]). Nach F. A. Emmerton wird im Laboratorium der Joliet Steel Company der Kohlenstoff nach Eggertz (vgl. 1881. 8) bestimmt. Man löst 1 Grm. Stahl und vergleicht die Farbe der Lösung mit öfters zu erneuernden Normallösungen, welche man für jedes Hundertstel Proc. Kohlenstoff zwischen 0,16 und 0,44 Proc. hergestellt hat. Zur Darstellung der Normallösungen bedient man sich eines mit Caramel versetzten alkoholischen Extraktes von gebranntem Kaffee. — Der Schwefel wird nach der Methode von Elliot bestimmt. Man löst 5 Grm. Stahl in Chlorwasserstoffsäure, leitet die Gase durch Natronlösung, übersättigt diese mit Chlorwasserstoffsäure, setzt Stärkelösung hinzu und titrirt mit einer Jodlösung, von der 1 Kubikcentim. = 0,0005 Grm. Schwefel entspricht. Zur Herstellung der Jodlösung werden 5 Grm. Jod mit Hilfe von 7 Grm. Jodkalium zu 1 Liter gelöst; der Titer wird mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gestellt, deren Wirkungswerth durch eine unveränderliche Kaliumbichromatlösung ermittelt worden ist. Die Natriumhyposulfitlösung bleibt einige Monate unverändert; der Titer der Jodlösung wird alle 3 bis 4 Wochen gestellt. Nach Emmerton's Angabe beansprucht diese Schwefelbestimmung ungefähr 45 Minuten. — Zur Phosphor-Bestimmung löst man 10 Grm. Stahl in Salpetersäure, fügt dann das 2 bis 3fache Volumen Wasser und Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu. Das niedergefallene Eisenoxydhydrat wird in einem geringen Ueberschusse von Salpetersäure gelöst, ungefähr 80 Kubikcentim. Molybdänlösung zugesetzt, der gelbe Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und die Phosphorsäure mit Magnesia gefällt. — Zur Bestimmung des Mangans werden 1,2 Grm. Stahl in 25 Kubikcentim. von dem auch für die Silicium-Bestimmung angewen-

1) Chemic. News 45 S. 279.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 43.

deten Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst, bis zur Verdampfung der Schwefelsäure eingekocht und dann noch 2 Minuten weiter erhitzt, um alle organischen Stoffe zu zerstören. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und unter Umschütteln so lange in Wasser suspendirtes Zinkoxyd zugefügt, bis die freie Säure vollständig neutralisirt und alles Eisen ausgefällt ist. Dann wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt, gut umgerührt, filtrirt, 1 Tropfen starke Salpetersäure zum Filtrate gesetzt und mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, deren Titer auf Eisen gestellt worden ist.

B. Wright, von den Black Diamond Steel Works in Pittsburg, bestimmt den Phosphor dadurch, dass er in dem Niederschlage von Ammoniumphosphomolybdat den Gehalt an Molybdänsäure durch Titriren mit übermangansaurem Kali ermittelt und hieraus den Phosphorgehalt berechnet. Er löst 3 Grm. Stahl in 30 Kubikcentim. Salpetersäure, kocht ein und erhitzt bis zum Aufhören der Entwickelung nitroser Dämpfe. Die trockene Masse wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung durch Kochen eingeengt, abgekühlt und mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammonium versetzt. Darauf filtrirt man in ein Becherglas, fügt etwas Wasser hinzu, erhitzt auf 75 bis 80° und hält die Flüssigkeit nach Zusatz der Molybdänlösung ungefähr 1 Stunde auf dieser Temperatur. Der Niederschlag wird alsdann abfiltrirt, mit einer 6procentigen Lösung von salpetersaurem Ammonium ausgewaschen, in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit 50 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure und 5 bis 10 Grm. granulirtem Zink versetzt, zur vollständigen Reduction der Molybdänsäure $^1/_2$ Stunde gekocht und dann mit Kaliumpermanganat titrirt.

Wrigth hat durch viele Analysen des gelben Molybdänniederschlages gefunden, dass der Phosphorgehalt desselben 1,54 Proc. von dem Gehalte an Molybdänsäure beträgt.

J. B. Mackintosh löst 2 Grm. Stahl in concentrirter Kupferchloridlösung, welche mit Ammoniak bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages versetzt worden, fügt schliesslich Salzsäure hinzu und, wenn nöthig, auch noch mehr Kupferchlorid, um das ausgeschiedene Kupfer in Lösung zu bekommen. Nach dem Abfiltriren durch Asbest und dem Trocknen verbrennt er den Kohlenstoff im Sauerstoffstrome und lässt die Kohlensäure durch Natronkalk absorbiren. Zur Phosphor-Bestimmung löst Mackintosh in Königswasser und erhitzt bis zur vollständigen Trockne. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch etwa anwesendes Arsen gefällt wird. Nachdem dann der überflüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben ist, wird die Lösung, ohne sie zu filtriren, mit einigen Kubikcentim. Chamäleonlösung versetzt und mit Ammoniak schwach übersättigt. Der aus Eisenoxyd und Oxydulhydrat bestehende Niederschlag enthält dann alle Phosphorsäure. Man filtrirt so schnell wie möglich, löst, ohne auszuwaschen, in Salzsäure, trennt von Schwefel und Schwefelarsen durch

Filtriren und oxydirt die Lösung durch Zusatz von Salpetersäure. Darauf fällt man mit Ammoniak, filtrirt, wäscht einmal aus, löst in Salpetersäure, dampft bis auf 50 Kubikcentim. ein und fällt mittels Molybdänlösung. Der Niederschlag wird nach sorgfältigem Auswaschen mit einer Lösung von Ammoniumnitrat in Ammoniak gelöst und mit Magnesia gefällt.

J. W. Cabot hält die Eggertz'sche colorimetrische Kohlenstoff-Bestimmung für hinreichend genau, wenn bei ihrer Ausführung gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Es entstehen Fehler durch verminderte Bildung der färbenden Substanzen bei zu hoher Lösungstemperatur und Bildung eines schwer löslichen Oxydes. Cabot vermeidet diese Uebelstände dadurch, dass er die Stahlspäne nach und nach in die durch Wasser abgekühlte Säure einträgt, so dass für eine kleine Menge Stahl stets viel Säure vorhanden ist. Er findet keinen Unterschied darin, ob man die Lösung schliesslich bis 90 oder bis 100° erhitzt, vorausgesetzt, dass die Lösungszeit dementsprechend abgekürzt wird.

F. P. Dewey hält die Eggertz'sche Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes nicht für besonders genau (vgl. S. 31). Für genaue Bestimmungen löst er in Kupferchlorid und verbrennt den abgeschiedenen Kohlenstoff. — Der Phosphor wird zur Controle des Betriebes nach folgender Methode bestimmt: Man löst in Salpetersäure unter allmählicher Zufügung von Salzsäure, dampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand $1^{1}/_{2}$ Stunden auf 120 bis 130°. Darauf löst man in Salpetersäure, was durch gelindes Erwärmen in 15 bis 20 Minuten erreicht wird, dampft bis zur Syrupsdicke ein, verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wird mit einer hinreichenden Menge Molybdänlösung versetzt und ab und zu umgerührt. Nach 3 Stunden wird der Molybdänniederschlag getrocknet und gewogen. — Eine schnell auszuführende und ziemlich genaue Schwefel-Bestimmung besteht darin, dass man ungefähr 5 Grm. Stahl in Salzsäure löst und die Gase durch eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumsulfat streichen lässt. Das ausgeschiedene Schwefelcadmium wird auf ein gewogenes Filter gebracht, anfangs mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Phosphors im Eisen übergiesst man nach J. Lawr. Smith[1]) 1 Grm. des zu untersuchenden Eisens in einer Porzellanschale mit 3 bis 4 Kubikcentim. Wasser und 10 bis 15 Kubikcentim. Königswasser (2 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure), dampft nach völliger Lösung im Wasserbade ein und erhitzt dann etwa $^{1}/_{2}$ Stunde lang auf 140 bis 150°, um die Kieselsäure abzuscheiden. Man setzt nun 3 bis 4 Kubikcentim. Salzsäure und etwa ebenso viel Wasser zu, erwärmt bis alles gelöst ist, verdünnt, filtrirt und spült nach, bis das Filtrat 100 Kubikcentim. beträgt. Hiervon werden etwa 90 Kubikcentim. in einer Porzellanschale mit Natrium- oder Ammonium-

---

1) Chemic. News 45 S. 195.

sulfit (letzteres hergestellt durch Sättigen von verdünnter Ammoniakflüssigkeit mit Schwefligsäure) reducirt, dann noch warm mit Ammoniak und 20 Kubikcentim. Essigsäure versetzt und die klare Lösung mit etwa 2 Kubikcentim. Ammoniumacetat, dem Rest der ursprünglichen Lösung und 200 bis 300 Kubikcentim. Wasser gemischt. Nun wird gekocht, der sämmtliche Phosphorsäure enthaltene Eisenhydratniederschlag abfiltrirt in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, in verdünnter Salpetersäure gelöst und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis eine schwache Trübung entsteht, welche mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder beseitigt wird. Schliesslich fällt man die Phosphorsäure mit 30 Kubikcentim. Molybdänsäure bei 80°.

Zu gleichem Zweck wird nach N. H. Muhlenberg und Th. M. Drown[1]) das Eisen mit Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst. Das Filtrat von der Kieselsäure und dem Graphit wird in einer Porzellanschale bis zur völligen Austreibung der Schwefelsäure abgedampft. Der trockene Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, in der Lösung die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium gefällt und die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat gewogen. — Um Zeit zu ersparen, wurde auch versucht, die ursprüngliche salpetersaure und schwefelsaure Eisenlösung zur Trockne einzudampfen und die Schwefelsäure abzurauchen. Nun wurde der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, filtrirt und im Filtrate die Phosphorsäure direkt durch molybdänsaures Ammon gefällt. Die für die Phosphorsäure erhaltenen Zahlen waren auch nach dieser Methode befriedigend, für die Kieselsäure wurden aber in Folge des theilweisen Unlöslichwerdens des Eisenoxydes beim Eindampfen zu hohe Resultate gefunden.

Nach Th. M. Drown und P. W. Shimer[2]) erwärmt man bei der Untersuchung von Eisenerzen, welche Phosphorsäure und Titansäure enthalten, 2 bis 5 Grm. des fein gepulverten Erzes mit Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht, verdampft, trocknet bei 110 bis 120°, nimmt in verdünnter Salzsäure auf und filtrirt. Den Rückstand schmilzt man mit kohlensaurem Natrium und zieht die Schmelze mit Wasser aus; titansaures Natrium bleibt zurück. Man säuert das Filtrat mit Salpetersäure an, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure und fällt die Phosphorsäure mit Molybdänsäure. Das obige Filtrat verdunstet man unter Zusatz von Salpetersäure zur Entfernung der Salzsäure, neutralisirt mit Ammoniak und fällt ebenfalls mit molybdänsaurem Ammoniak. Scheidet sich beim ersten Eindampfen ein Niederschlag aus, so wird derselbe, da er Phosphorsäure und Titansäure enthält, durch Zusatz von Salpetersäure und Erwärmen gelöst. Gelingt dieses nicht, weil schon zu weit verdampft war, so wird er abfiltrirt, mit kohlensaurem Natrium geschmolzen mit Wasser ausgezogen und die Phosphorsäure durch Molybdänsäure gefällt.

---

1) Iron 19 S. 523.
2) Iron 19 S. 104.

Zur Bestimmung der Titansäure wird das Erz mit Kaliumdisulfat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser gelöst und mittels Schwefligsäure in bekannter Weise gefällt. Der Titansäure, Phosphorsäure und Eisenoxyd enthaltende Niederschlag wird heiss abfiltrirt, geglüht, mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze ausgelaugt. Den aus titansaurem Natrium und Eisenoxyd bestehenden Rückstand löst man in Schwefelsäure und fällt die Titansäure mit Schwefligsäure (vgl. J. 1881. 6).

Die Fehlerquellen der Eisenbestimmung in Erzen durch die Zinnchlorürmethode bespricht K. F. Föhr[1]). Hierbei werden die oxydischen Erze bekanntlich durch längeres Digeriren mit rauchender Salzsäure bei etwa 50^0 zersetzt, dann wird eine bestimmte Menge der Lösung zum Sieden erhitzt und kochend heiss titrirt. Schon bei der Aufschliessung, namentlich wenn dieselbe in einer flachen Schale und nicht in einem Glaskolben vorgenommen wird, verflüchtigt sich mit den Salzsäuredämpfen ein nicht ganz unbedeutender Theil des Eisenchlorides, besonders bei längerer Digestion und bei concentrirten Lösungen. Das Eisenchlorid wird wohl zum kleinsten Theil mechanisch von den Salzsäure- und Wasserdämpfen mitgerissen; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass es in diesen Dämpfen gelöst ist. Bei sehr vielen Erzen treten aber auch Fehlerquellen auf, welche den Eisenchloridverlust zum grössten Theil ausgleichen. So enthalten eine grosse Anzahl von Brauneisensteinen und manche Hämatite etwas Braunstein. Beim Zersetzen solcher Erze mit Salzsäure entsteht dann freies Chlor, welches zum Theil durch die Eisenchloridlösung absorbirt wird. Ganz entfernen lässt sich das freie Chlor nur durch andauerndes Kochen und dies würde wieder zu Chloridverlusten führen. Aehnlich ist es beim Aufschliessen Oxydul haltiger Erze, welche durch freies Chlor vor dem Titriren höher oxydirt werden müssen. Das gewöhnlich richtige Endresultat erklärt sich nun leicht dadurch, dass beide Fehler: Verflüchtigung von Chlorid und Zurückhalten von Chlor, schon bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung in Wirkung treten. Man hat also nur dafür zu sorgen, dass die eine Fehlerquelle die andere nicht zu bedeutend überwiegt, und zwar wird wohl meist der Chloridverlust der grössere Fehler sein. Demselben lässt sich aber in der Hauptsache dadurch begegnen, dass man die Aufschliessung nicht in flachen Schalen, sondern in Glaskolben vornimmt, so dass die im kälteren Halse condensirte Chlorid haltige Salzsäure immer wieder zurückfliesst. Einen etwaigen zu hohen Braunsteingehalt eines Erzes lässt sich durch stärkeres Glühen vor dem Aufschliessen begegnen. Freilich wird dadurch die Zersetzung schwieriger (vgl. J. 1881. 5).

Nach F. A. Williams[2]) besteht seine volumetrische Mangan-Bestimmung im Wesentlichen darin, dass das Mangan als Super-

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 252.
2) Iron 18 S. 540.

oxydhydrat gefällt und dann in verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart eines Ueberschusses von Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte gelöst wird; der Ueberschuss an Oxalsäure wird dann mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. 1 bis 2 Grm. Roheisen oder Stahl werden in 40 bis 50 Kubikcentim. starker Salpetersäure durch Erwärmen gelöst. Dann fügt man vorsichtig chlorsaures Kalium hinzu, um das Mangan als Superoxyd auszufällen, und kocht. Bei Untersuchung von Roheisen filtrirt man zunächst durch ein Asbestfilter und fällt dann das Mangan. Die stark saure Lösung mit dem suspendirten Superoxyd wird durch ein Asbestfilter mit Hülfe der Wasserpumpe filtrirt und darauf sorgfältig mit Wasser gewaschen. Der Trichterinhalt wird darauf in dasselbe Becherglas gespült, in welchem die Manganfällung geschah; man fügt einen möglich geringen Ueberschuss von Oxalsäurelösung hinzu, verdünnt auf 60 bis 75 Kubikcentim., versetzt mit 3 bis 4 Kubikcentim. Schwefelsäure und erhitzt einige Minuten auf 70 bis 80°. Die überschüssige Oxalsäure wird mit übermangansaurem Kalium zurücktitrirt.

Die mangelhafte Ausführung der Manganbestimmungen in Eisen und Stahl von amerikanischen Chemikern wird mit Recht getadelt[1]).

Eisenanalysen. Nach den im Laboratorium des Generalprobiramtes in Wien im Jahre 1881 ausgeführten Analysen[2]) von E. Priwoznik, M. Lill, F. Lipp und L. Schneider (vergl. Jahresbericht 1881 S. 14) hatte weisses Roheisen vom Probstei-Eisenwerke Jaszo in Ungarn (I), halbirtes Roheisen von der Gräflich Donnersmarck'schen Verwaltung zu St. Gertraud in Kärnten (II), weisses Holzkohlenroheisen aus Hieflau (III) und graues Holzkohlenroheisen aus Hieflau (IV) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, gebunden	2,454	2,910	3,540	0,468
Graphit	—	0,790	—	3,250
Silicium	0,400	1,073	0,191	1,345
Phosphor	0,162	0,130	0,063	0,071
Schwefel	0,154	0,045	0,046	0,015
Antimon	—	0,020	—	—
Kupfer	0,245	Spur	Spur	Spur
Mangan	0,853	2,318	1,302	3,470
Eisen aus dem Abgange	95,732	92,714	94,858	91,381
	100,000	100,000	100,000	100,000

Graues Roheisen aus Mariazell in Steiermark (I) und aus Murau in Steiermark (II):

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 510.
2) Berg- und hüttenm. Jahrb. 30 S. 36; gef. einges. Sonderabdruck.

	I	II
Kohlenstoff, gebunden	0,594	0,474
Graphit	3,098	2,918
Silicium	2,014	2,457
Phosphor	0,046	0,066
Schwefel	0,029	0,027
Kupfer	0,025	0,005
Kobalt	0,030	—
Mangan	2,610	2,528
Eisen aus dem Abgange	91,554	91,525
	100,000	100,000

Feilenstahl der St. Egydy und Kindberger Eisen- und Stahlindustriegesellschaft:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, gebunden	1,280	1,227	1,282	0,654
Silicium	0.116	0,102	0,140	0,060
Phosphor	0,017	0,020	0,009	0,018
Schwefel	0,014	0,026	0,024	0,012
Kupfer	Spur	Spur	0,022	Spur
Kobalt und Nickel	Spur	Spur	—	Spur
Mangan	0,050	Spur	Spur	0,069
Eisen aus dem Abgange	98,523	98,625	98,523	99,187
	100,000	100,000	100,000	100,000

Ferromangan aus Marseille:

Kohlenstoff, gebunden	5,874
Silicium	0,210
Eisen	35,031
Mangan	57,608
Kobalt und Nickel	0,070
Kupfer	0,090
Phosphor	0,305
Schwefel	0,016

Das Qualitäts-Puddelroheisen wird fast ausschliesslich in der Rheinprovinz, Westfalen und Hessen-Nassau erblasen. Das Eisen wird aus Mischungen von geröstetem Spath-, Rotheisenstein, Mangan haltigem Brauneisenstein, an Mangan armem Braun- und Thoneisenstein, Oolith, geröstetem Blakband, sowie etwas Schwefelkies-Abbränden und Schweissschlacken erblasen. Seiner Structur nach, welche in erster Linie im Mangangehalte ihren Grund hat, führt das Qualitäts-Puddelroheisen die Bezeichnungen: kleinspiegelig, Saumspiegel (Eisen mit Graphitausscheidung an der Oberfläche), spiegelig, spiegeligstrahlig, hochstrahlig und strahlig. Von diesen Roheisensorten liegen verschiedene neue Analysen vor:

	Mangan	Silicium	Schwefel	Phosphor
Siegener Kleinspiegel	5,82	0,68	0,11	0,38 Proc.
Saumspiegel	3,82	0,70	0,165	0,64
Spiegelig a. d. Rheinprovinz	4,25	0,82	0,13	0,63
Spiegeligstrahlig aus der Rheinprovinz	3,67	0,43	0,101	0,64
Hochstrahlig aus der				

	Mangan	Silicium	Schwefel	Phosphor
Rheinprovinz	2,66	1,41	0,137	0,78 Proc.
Scharfstrahl. und strahl. von 15 Hütten aus Rheinland, Westfalen und Hessen-Nassau .	1,69 bis 3,82	0,17 bis 0,71	0,09 bis 0,13	0,41 bis 0,78.

Graues Puddeleisen aus Rheinland und Westfalen hält neben Kupfer folgende Bestandtheile nach drei neuen Analysen:

1,66	2,96	0,165	0,83 Proc.
0,64	1,09	0,03	0,66
1,48	1,59	0,09	0,71

Ein graues nassauisches Holzkohlen-Roheisen, welches als Puddelroheisen verwendet wird, enthält: 0,32 1,01 0,03 0,52

Das graue Puddelroheisen wird fast aus denselben Erzsorten wie das Qualitäts-Puddelroheisen erblasen; nur werden Mangan reiche Erze ausgeschlossen.

Puddelroheisen II. Qualität in Rheinland und Westfalen enthält:

1,78	0,73	0,13	0,945 Proc.
1,67	0,51	0,087	1,248

V. Limbor[1]) theilt ferner folgende Analysen mit:

Benennung der Roheisensorten	Silicium	Posphor	Schwefel	Graphit	Gebund. Kohlenstoff	Kupfer	Mangan	Eisen
Coltness Nr. I	3,50	0,984	0,022	3,30	0,20	0,099	1,58	90,21
Langloan Nr. I	2,93	0,752	0,041	3,40	0,46	0,071	1,62	90,51
Clarence Nr. III	2,52	1,49	0,055	3,39	0,13	0,038	0,68	91,40
Clarence Nr. III	3,08	1,80	0,025	3,33	0,12	0,045	0,82	89,82
Rheinisch-westfälisches Nr. I Hütte A . .	2,45	0,977	0,011	3,28	0,26	0,06	0,18	92,40
Nr. III Hütte A . .	1,87	0,935	0,008	2,93	0,50	0,055	0,16	93,45
Nr. I Hütte B . .	2,45	0,988	0,035	3,40	0,19	0,039	1,48	91,10
Nr. III Hütte B . .	1,75	0,812	0,034	3,12	0,15	0,039	1,92	91,80
Nr. I Hütte C . .	2,11	0,85	0,021	3,16	0,49	0,040	0,97	92,00
Nr. III Hütte C . .	1,61	0,79	0,044	2,97	0,61	0,055	0,86	92,78
Nr. I Hütte D . .	1,30	0,93	0,005	3,22	0,23	0,055	0,72	93,32
Nr. I Hütte D . .	2,01	0,85	0,018	3,33	0,42	Spur	0,99	91,50
Nr. III Hütte D . .	3,50	0,966	0,010	3,27	0,15	0,039	0,79	91,10
Lothringensches Nr. III .	2,70	1,83	0,04	3,08	0,11	0,06	0,63	91,20
Luxemburgisches Nr. II .	1,86	2,21	0,058	2,88	0,55	0,82	0,099	91,50

Auf die Probirmaschine für Zerreissversuche von Williamson[2]), die Maschine für Zerreiss-, Zerdrückungs- und Biegungsproben von der Elsässischen Maschinenbaugesellschaft in Grafenstaden[3]), die Zerreissmaschine mit Registrirapparat von Pohlmeyer[4]), die Bestimmung der Zähigkeit des

1) Stahl und Eisen 1882 S. 215.
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *41.
3) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *16.
4) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *18.

Eisens von R. v. Stockert[1]), die Materialprüfungsmaschine von Mohr[2]), den Messapparat von J. E. Reinecker in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 17211) und C. Klebe[3]) kann hier nur verwiesen werden, sowie auch auf den Vortrag von H. Wedding[4]) über die k. preussischen Versuchsanstalten.

Die Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stahl und Eisen bespricht A. Martens[5]). Er fordert gleichmässige Ausführung der Festigkeitsproben, mit welchen die chemische und mikroskopische Untersuchung Hand in Hand gehen soll, um vergleichbares Beobachtungsmaterial zu bekommen (vgl. S. 5).

L. Gruner[6]) erörtert die Untersuchung des für Eisenbahnschienen geeigneten Stahles. Er führt die Anforderungen der verschiedenen Bahnverwaltungen bez. Härte und Festigkeit an und bespricht den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Widerstandsfähigkeit der Schienen, namentlich die bez. Versuche von Dudley (vgl. J. 1881. 60). Derselbe fand für 64 Schienen folgende Durchschnittswerthe: (siehe Tabelle Seite 20).

Vergleicht man die Mittelzahlen für die stark und schwach abgenützten Schienen, so sieht man, dass die Abnützung der ersteren fast genau doppelt so gross ist, und zwar 51,4 gegen 25,3 Grm., und dass die grössere Härte der ersteren durch eine um 3,5 Kilogrm. grössere Bruch- und eine um 2,4 Kilogrm. grössere Scherfestigkeit, durch eine Verlängerung von 14,2 gegen 17,1 Proc. und in Bezug auf chemische Zusammensetzung durch einen Gehalt an Kohlenstoff und sonstigen Stoffen von 0,39 und 0,80 gegen 0,334 und 0,628 Proc. festgestellt ist. Diese Unterschiede würden noch grösser ausfallen, wenn man bei Ableitung der Mittelzahlen die äusseren Schienen der Krümmungen, welche einer speciellen Art der Abnützung unterliegen, ausser Acht liesse. Gruner hält schliesslich folgende Sätze für erwiesen: 1) Die Schienen aus weichem Stahl, der mehr als 50 Kilogrm. Zugfestigkeit besitzt, erleiden weniger Abnützung und dauern länger als die in Frankreich verwendeten Schienen aus hartem Stahl. 2) Die raschere Abnützung des harten Stahles rührt vorzüglich daher, dass das Metall leichter oxydirt, wenn es mit Stoffen wie Mangan, Silicium und Phosphor gemengt ist; aus dieser sowie aus allen sonstigen Rücksichten ist der reine Stahl vorzuziehen. 3) Der Stahl für Doppel-T-Schienen kann ohne Nachtheil härter als der für Vignolschienen sein, es soll aber nie die eigenthümliche Forderung des Bruches bei gewisser Fallhöhe gestellt werden, welche eine geringere Reinheit des Stahles bedingt.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *321.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. *545.
3) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1882 S. *38.
4) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 501.
5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 134.
6) Annal. des mines (VII) 20 S. 171.

	32 wenig abgenützte Schienen					32 stark abgenützte Schiene[n]				
	Gerade Bahn		Gekrümmte Bahn			Gerade Bahn		Gekrümmte Bahn		
	eben	geneigt	innere Schiene	äussere Schiene	Mittel	eben	geneigt	innere Schiene	äussere Schiene	Mi[ttel]
Gewichtsverlust von 1 lauf. Meter für 1 Million Tonnen Verkehr . Grm.	8,7	27,00	20,97	44,60	25,30	29,75	43,05	44,10	88,65	51,
Bruchbelastung für 1 Quadrat-Millim. Kilogrm.	50,9	55,9	50,3	54,0	52,8	56,1	57,1	55,8	56,4	56,
Belastung an der Elasticitätsgrenze für 1 Quadr.-Millimeter . Kilogrm.	25,7	26,4	23,3	25,7	25,3	26,7	25,7	27,6	27,1	26.
Verlängerung Proc.	17,5	19,6	19,7	11,7	17,1	14,5	15,6	12,1	14,7	14.
Abscherungsfestigkeit für 1 Millim. Kilogrm.	40,0	40,0	39,2	42,5	41,1	44,7	43,2	43,6	43,3	43,
Eindrückung beim Abscheren Quadrat-Millim.	2,36	2,44	2,40	2,29	2,37	2,31	2,03	2,14	2,24	2,
Beimengungen in Proc. Kohlenstoff .	0,282	0,324	0,337	0,391	0,334	0,381	0,379	0,416	0,386	0,
Mangan . .	0,455	0,562	0,432	0,516	0,491	0,675	0,669	0,615	0,630	0,
Phosphor . .	0,104	0,076	0,060	0,066	0,077	0,115	0,095	0,120	0,092	0,
Silicium . .	0,056	0,102	0,036	0,046	0,060	0,046	0,051	0,036	0,054	0,
Zusammen .	0,897	1,064	0,865	1,019	0,962	1,217	1,195	1,197	1,162	1,
Zusam. ausser Kohlenstoff	0,615	0,740	0,52	0,628	0,628	0,826	0,816	0,771	0,776	0,

C. P. Sandberg[1]) stellt ausführlich Lieferungs- und Abnahmebedingungen für Eisen- und Stahlschienen zusammen.

Die chemische Zusammensetzung und Prüfung der Stahlschienen erörtert G. J. Snelus[2]). Dudley (S. 26) glaubt, dass 1 Th. Phosphor, 2 Th. Silicium, 3 Th. Kohlenstoff und 5 Th. Mangan bei der Härtung gleich wirksam seien und fasst daher die Gesammtwirkung unter der Bezeichnung Phosphoreinheiten in der Summe der Hundertel Procente von Phosphor, $^1/_2$ Silicium, $^1/_3$ Kohle und $^1/_5$ Mangan zusammen. Ein sehr zäher und biegsamer Stahl hatte jedoch folgende Zusammensetzung:

---

1) Beilage zu Stahl und Eisen, Januarheft 1882; vergl. auch Journ. Franklin Inst. 112 S. 325 und 415.

2) Verhandl. des Iron and Steel Inst. in Wien, 29. Sept. 1882.

Eisen	98,784
Kohlenstoff unter	0,100
Silicium	0,833
Schwefel	0,043
Phosphor	0,075
Mangan	0,216

Stahl für Façonguss kann bekanntlich sehr bedeutende Mengen von Silicium bei verhältnissmässig hohem Kohlenstoff enthalten und doch noch sehr zähe sein, so lange er nur gut getempert ist. Diese Behandlung ist aber für Schienen nicht wohl thunlich, und alle Stahlfabrikanten wissen, dass, sobald das Silicium über 0,2 Proc. steigt, der Kohlenstoff auf ungefähr 0,35 Proc. erniedrigt werden muss, oder die Schiene wird spröde ausfallen. Dudley gelangte auf Grund seiner Untersuchungen zu der folgenden idealen Zusammensetzung (I) als die höchste Dauerhaftigkeit für Stahlschienen bedingend:

	I	II
Kohlenstoff	0,334	0,300
Silicium	0,060	0,040
Phosphor	0,077	0,100
Mangan	0,491	0,350

Da jedoch die amerikanischen Fabrikanten den Phosphor nicht so niedrig halten können, so schlägt er die unter (II) angegebene Zusammensetzung vor.

Trotz dieser scheinbar überzeugenden Beweise für die Zweckmässigkeit eines weichen Stahles für Schienen gibt es viele Vertheidiger eines härteren Materiales, und die „North Eastern Railway Company", gestützt auf die Erfahrung, dass der in letzteren Jahren gelieferte Bessemerstahl sich nicht so gut bewährt habe als frühere Lieferungen, verlangt für ihre Schienen 0,45 bis 0,50 Proc. Kohlenstoff. Auch geben wohlbekannte englische Ingenieure folgende Zusammensetzung als Fabrikations-Vorschrift:

Kohlenstoff, nicht unter 0,3 und nicht über	0,45 Proc.
Silicium	0,06
Phosphor	0,06
Schwefel	0,06

Ausser diesen Stoffen darf der Stahl nur Eisen und Mangan enthalten. Es ist nun unwahrscheinlich, dass die von Dudley vorgeschriebene Zusammensetzung einen dichten Gussblock ergeben wird, vielmehr ist es erforderlich, zur Herstellung eines dichten Bessemerstahles nach den üblichen Methoden, entweder mehr Kohlenstoff oder mehr Silicium oder mehr Mangan einzuführen. Wahrscheinlich kann nun der Siliciumgehalt am vortheilhaftesten vergrössert werden, weil es bekannt ist, dass durch einen sehr geringen Zuwachs an Silicium ein dichter Guss erzielt wird, so dass durch Erhöhung des Siliciums auf 0,1, ja selbst bis auf 0,15 Proc., der Stahl ohne wesentliche Härtung verbessert werden kann. Mangan kann auch mit einem gleichen Resultate in Anwendung gebracht werden und wahrscheinlich in grösserer Menge,

da ein Ueberschuss sich nur wie ebensoviel Eisen verhält. Dieses erklärt, warum englische Fabrikanten jetzt ohne Nachtheil so beträchtliche Mengen von Mangan gebrauchen. Es scheint somit kein Grund vorzuliegen, warum der Fabrikant an die engen Grenzen von 0,04 Silicium und 0,35 Mangan gebunden werden sollte, obgleich es gewiss wahr ist, dass weicher Stahl am dauerhaftesten ist und die geringste Anzahl von gebrochenen und zerdrückten Schienen ergibt. Alle Gründe indessen sprechen dafür, dass man den Phosphor niedrig halte. Es unterliegt nicht dem geringsten Zweifel, dass dieses Element selbst in höchst unbedeutenden Mengen, sehr verderblich wirkt, und der Versuch, seine gefährlichen Eigenschaften zu verdecken, wie bei der Fabrikation der phosphorhaltigen Schienen von Terre-Noire, hat einen sehr geringen Erfolg gehabt. Der Verf. hat bei mehr als einer Gelegenheit seine Ansicht dahin ausgesprochen, dass der geringe Ueberschuss an Phosphor der Hauptgrund ist, warum der englische Bessemerstahl von geringerer Qualität ist, als der schwedische, und es kann nicht zu sehr hervorgehoben werden, ein wie grosser Vortheil des basischen Processes darin besteht, dass er es ermöglicht, die letzten Spuren dieses schädlichen Stoffes zu entfernen. Wir brauchen in der That für Schienen einen Stahl, der in manchen Eigenschaften einem guten Schneidstahl gleich ist. Ein gutes Messer bewahrt seine scharfe Schneide, ohne einerseits spröde zu sein, andererseits sich umzubiegen; und so ist für Schienen ein Stahl wünschenswerth, dessen zahnartige Projektionen, wie sie Dudley beschreibt, weder abbrechen, noch abgequetscht werden können. Nach Snelus' Ansicht sollte der Schienenfabrikant auf die folgende Zusammensetzung hinarbeiten:

Kohlenstoff	0,35 Proc.
Silicium	0,10
Phosphor, so niedrig wie möglich, aber nicht über	0,075
Mangan	0,75

Ungefähr 0,1 mehr oder weniger Kohlenstoff und Silicium und 0,25 mehr oder weniger Mangan kann gestattet werden. Die von Dudley angenommenen Werthe der verschiedenen Elemente für die Bestimmung des Phosphorhärtegrades werden besser etwas modificirt; nach reiflicher Erwägung schlägt Snelus vor, dass dieser Faktor gleich dem $P + \frac{1}{3} C + \frac{1}{3} Si + \frac{1}{8} Mn$ sei. Die obige Analyse würde darnach ergeben für:

0,35	Kohlenstoff	0,116
0,10	Silicium	0,033
0,06	Phosphor	0,060
0,75	Mangan	0,093
	Summe	0,302

oder, durch Verschiebung des Decimalzeichens um zwei Stellen, 30,2 als Phosphoreinheiten eines guten Schienenstahls. Lassen wir nun z. B. alle Elemente unverändert, vermehren aber den Kohlenstoff bis zu einem ohne Zweifel gefährlichen Gehalte, etwa 0,6 Proc., so würden wir 38,6

Phosphoreinheiten bekommen. Ebenso würden wir, falls wir Kohlenstoff, Phosphor und Mangan unverändert lassen und das Silicium bis auf 0,35 Proc. erheben, 38,5 Phosphoreinheiten erhalten. Durch Vermehrung des Phosphors zu 0,15 ergeben sich ebenso 39,2 und durch Vermehrung des Mangans zu 1,5 entstehen 39,6 Einheiten; während, wenn wir für alle 4 Elemente die äusserst zulässige Grenze erreichen, 41,2 Einheiten diese Zusammensetzung darstellen. Ein Stahl nach dieser Scala würde also mit ungefähr 35 Phosphoreinheiten genügende Sicherheit versprechen. Der amerikanische Fabrikant wird mehr Phosphor hineinbringen und der deutsche mehr Silicium; beide müssen den Kohlenstoff in entsprechendem Maasse erniedrigen, aber mit dem unvermeidlichen Erfolge, dass sie einen geringeren Stahl erzielen. Gewiss ist es, dass ein Stahl mit erheblich mehr Silicium und weniger Kohlenstoff, wie er in Deutschland gemacht zu werden pflegt, ebenso hohe Resultate bei Zerreissproben ergeben würde; er würde aber, Biegungs-, Fall- und Schlagproben unterworfen, sich erheblich nachgiebiger zeigen. Phosphorreicher Stahl würde weder in der einen, noch in der anderen Art der Prüfung so gute Proberesultate geben, wie englischer Normalstahl (vgl. S. 32).

Die Klassificationsbedingungen für Eisen und Stahl werden eingehend besprochen[1]). Nach Wedding sind die physikalischen Eigenschaften des Eisens (Härte, Dehnbarkeit und Abnutzungsfähigkeit), welche in Höhe und Art der Consument je nach dem zu erreichenden Verwendungszwecke vorschreiben muss, bei gleicher Form und Bearbeitungsart 1. von der chemischen Constitution des Eisens und 2. von dessen Homogenität abhängig. Folgende Regeln gelten hinsichtlich der chemischen Constitution:

Beim schmiedbaren Eisen wächst a) die Härte mit der Zunahme des Gehalts an Kohlenstoff und der des Gehalts an anderen Stoffen (Mangan, Phosphor, Schwefel, Silicium, Kupfer); b) die Zähigkeit (Dehnbarkeit) mit der Abnahme an Kohlenstoff und anderen Stoffen. In demselben Maasse nimmt der Widerstand gegen Temperaturwechsel zu; c) die Festigkeit mit der Zunahme an Kohlenstoff und der Abnahme an anderen Stoffen; d) die Abnutzbarkeit mit der Zunahme an Kohlenstoff und der Zunahme an anderen Stoffen; e) die Oxydirbarkeit (das Rostungsvermögen) mit der Abnahme an Kohlenstoff und der Zunahme an anderen Stoffen. Hieraus ergibt sich, dass neben Kohlenstoff fremde Stoffe für keine Verwendung, es sei denn eine solche, welche lediglich Härte erfordert, erwünscht sind, dass aber die übrigen Eigenschaften sich nach der Höhe des Kohlenstoffgehalts richten und zum Theil im geraden, zum Theil im umgekehrten Verhältnisse wachsen. Nächst der chemischen Zusammensetzung hat die Homogenität einen wesentlichen Einfluss. Dehnbarkeit und Festigkeit nehmen mit der Homogenität zu, die Abnutzbarkeit steht im umgekehrten Verhältnisse.

---

1) Stahl und Eisen 1882 S. 82 und 125.

Die Homogenität ist nicht nur von einer gleichen chemischen und physikalischen Beschaffenheit aller Metallmoleküle, sondern auch von dem Mangel einer Unterbrechung des Zusammenhanges durch Schlackentheile oder Blasenräume abhängig (vgl. S. 99). Bei der Fabrikation liegt eine grosse Gefahr in der ungleichmässigen Mischung. Nachdem der Bessemer-Process vollendet, d. h. Silicium, Mangan, bez. Phosphor und Schwefel, sowie namentlich der Kohlenstoff in hinreichendem Maasse durch Oxydation entfernt sind, wird ein durchaus andersartiges Material, nämlich Mangan, in Form von Spiegeleisen oder Ferromangan zugesetzt. Zuweilen mischt man noch durch kurzes Aufrichten der Birne und Durchblasen des Windes, der Regel nach giesst man aber sofort aus und überlässt die Mischung dem beim Ausgiessen in die Giesspfanne mehr oder minder erfolgenden Durcheinanderfliessen. Die nun folgende Ruhe, welche zum Ausstossen der absorbirten Gase und der Vermeidung von Gasblasen erforderlich ist, befördert nicht etwa (nach Art der Diffussion bei Gasen) die Mischung, sondern begünstigt eine Trennung nach dem specifischen Gewichte. Darin liegt der wesentlichste Grund für die erhebliche Verschiedenheit des Produkts, welche sich selbst bei sorgfältigen Prüfungen mehrerer Proben aus gleicher Hitze nicht selten herausstellt und welche Veranlassung gegeben hat, die Zuverlässigkeit der mechanischen Prüfung von Probestücken überhaupt in Frage zu stellen (vgl. J. 1881. 66). — Wedding bespricht dann ausführlich die mechanischen Eigenschaften der Schienen, beziehentl. welcher jedoch auf die Quelle verwiesen werden muss, desgl. beziehentl. der sich daranschliessenden bemerkenswerthen Mittheilungen von Haarmann und Brauns.

Aus einer grösseren Abhandlung über Versuche mit Platten aus Flussmetall und aus Schweisseisen[1]) möge nur folgende kleine Tabelle (siehe Seite 25) mitgetheilt werden:

E. Richards[2]) bespricht Versuche über gewisse physikalische Eigenschaften des weichen Stahles, welche auf den Hüttenwerken der Barrow Hematite Steel Company mittels einer Kirkcaldy'schen Zerreissmaschine mit Probestücken aus weichem Stahl angestellt wurden. Letzterer war im Siemens-Martin-Verfahren erzeugt, dann gehämmert und in einen Stab ausgewalzt worden. Die Analyse hatte ergeben:

Kohlenstoff	0,192
Silicium	Spur
Schwefel	0,040
Phosphor	0,048
Kupfer	0,021
Mangan	0,430
Eisen	99,269
	100,000

1) Stahl und Eisen 1882 S. 137.
2) Stahl und Eisen 1882 S. 352.

	Gehalt der Platte an:					Streckprobe			Schlagprobe			
	Kohlenstoff Proc.	Silicium Proc.	Phosphor Proc.	Schwefel Proc.	Mangan Proc.	Elasticitäts-Grenze kg. für qmm	Festigkeit kg. für qmm.	Dehnbarkeit Proc. auf 200 mm. Länge	Dicke der Platte mm.	Schliessliche Durchbiegung in mm.	Anzahl der Schläge	Fallhöhe m.
Creusot, Martin	0,13	0,018	0,051	0,025	0,231	15,5	43,6	28,5	12,6	157	7	6
Schwedisch, Martin	0,10	0,023	0,037	0,010	0,350	13,8	37,9	35,4	12,4	174	8	6
Schwedisch, Bessemer	0,12	0,012	0,036	0,000	0,165	15,0	38,3	33,5	13,3	168—178	9	6
Terre Noire, Martin	0,20	0,020	0,081	0,030	0,245	21,5	44,6	25,8	9,4	142—145	5	4,5
Schwedisch, Martin	0,18	0,022	0,049	0,000	0,216	19,7	40,9	29,5	9,4	163—168	7	4,5
Schwedisch, Martin	0,22	0,018	0,034	0,000	0,137	19,1	41,7	28,7	9,4	156—166	7	4,5
Schwedisch, Martin	0,23	0,042	0,011	0,000	0,101	12,2	37,9	35,1	9,3	154—168	7	4,5

Eisen und Stahl hinsichtlich ihrer Verwendung zu Construktionszwecken behandelt C. P. Sandberg[1]). Ehe es nicht wie beim Kohlenstoff ein Erkennungsmittel gibt, wieviel Silicium vor dem Ausguss entfernt ist, fürchtet er, dass die Gleichmässigkeit des Bessemerstahls stets mehr oder weniger unzuverlässig ist. Wenngleich auch in letzterer Zeit durch Verwendung eines weniger siliciumhaltigen Roheisens und durch Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur der Beschickung eine grössere Gleichmässigkeit erzielt worden ist, so kommt es doch vor, dass bei gleichem Procentsatz des Kohlenstoffs und der anderen Elemente eine Beschickung nur eine Spur Silicium und die nächste 0,50 oder sogar 0,75 Proc. Silicium enthält, und es gibt sich dies bei der Verarbeitung durch kein äusseres Anzeichen kund, bis man es bei der chemischen und mechanischen Probe findet. Fortgesetztes Blasen vermindert nicht den Siliciumgehalt, eher noch eine Abkühlung der Charge durch Stehenlassen derselben oder Hineinwerfen von Abfallenden oder Ingots, um ein halbflüssiges Bad zu erzielen, das eine innige Mischung der Schlacke mit dem Metall ermöglicht; wenn das Metall ganzflüssig ist und die Schlacke oben schwimmt, so kann man lange blasen, ohne dass eine Spur Silicium entfernt wird. Es ist wohl als feststehend zu betrachten, dass der Kohlenstoff des geschmolzenen Roheisens in der Bessemerbirne durch die Einwirkung der Schlacke und nicht durch den Sauerstoff der eingeblasenen Luft oxydirt wird. Es

1) Stahl und Eisen 1882 p. 362.

tritt thatsächlich die gleiche chemische Wirkung bei der Oxydation des Kohlenstoffes und Siliciums, wie beim Puddel- oder offenen Herdverfahren ein und wie Sefström sie in der Hüttenschule zu Fahlun bereits vor 40 Jahren auseinandergesetzt hat. Ehe demgemäss eine Verbrennung des Kohlenstoffes oder Siliciums eintreten kann, muss Metall und Schlacke sich in inniger Berührung finden d. h. das Bad halbflüssig sein. Andererseits lehrt die Erfahrung, dass ein gewisser Betrag von Silicium zur Zuverlässigkeit des Ingots absolut nöthig ist und nach Sandberg's aus dem Vergleich von Hunderten von Analysen mit der gewöhnlichen Abnahme und den mechanischen Proben gewonnenen Erfahrung dürfte 0,10 Proc. der Minimalgehalt an Silicium sein, den ein zuverlässiger Stahl, wie er zur Walzung glatter Schienen, Winkel- oder anderen Flanscheneisens geeignet ist, enthalten soll und dass ein niedrigerer Gehalt, z. B. 0,04 Proc., wie ihn Dudley's Formel vorschreibt, Ingots voller Blasen und doppelten Ausschuss bei den Fertigprodukten ergibt (S. 21). Silicium ist erforderlich, um durch Ueberblasen gebildetes Eisenoxyd zu absorbiren, das sonst beim Walzen Risse verursacht. Der beste Beweis für diese Behauptung ist der, dass die einzige Klage, welche er über für amerikanische Schienenfabrikanten abgenommene Blöcke zu hören bekam, darauf ausging, dass letztere bei ihrem niedrigen Siliciumgehalt mehr Ausschuss durch beim Walzen auftretende Risse ergäben. Sandberg hat die gleiche Erfahrung gemacht, sobald der Siliciumgehalt unter 0,10 Proc. betrug. Soweit er aus gleichzeitigen mechanischen und chemischen Untersuchungen schliessen kann, zeigt ein Stahl mit 0,10 Proc. Silicium geringe oder keine Verminderung der Festigkeit oder der Dehnbarkeit. Dies beweist u. A. die Thatsache, dass für Kanonenstahl ein höherer Siliciumgehalt zugestanden wird, um eben zuverlässige Blöcke zu gewinnen, und schlägt er aus dem gleichen Grunde für Construktionszwecke Stahl mit 0,10 Proc. Silicium und für Schienen mit 0,25 Proc. Silicium, ohne die Gefahr eines Bruches hervorzurufen, vor. Aus mehr als 800 Analysen zieht er folgende Schlüsse:

Von Kohlenstoff soll durchschnittlich 0,25 Proc. vorhanden sein, 0,40 Proc. gibt Stahl mittlerer Härte. Von 891 Analysen ergaben 17 Proc. einen niedrigeren und 9 Proc. einen höheren Kohlenstoffgehalt, so dass trotz der grossen Toleranz von 0,25 bis 0,40 Proc. eine grosse Menge von überblasenem oder zu weichem und ebenso von zu wenig geblasenem oder zu hartem Stahl vorhanden war. Wenn man die Grenzen des Silicium-Gehalts von 0,05 bis 0,25 Proc. festsetzt, so hat Verf. von 824 Analysen 20 Proc. unter und 12 Proc. über den Grenzen gefunden, woraus hervorgeht, dass die Schwankungen viel grösser als die des Kohlenstoffs sind und so wesentlich zur Ungleichmässigkeit beitragen. Wenn 0,10 Proc. als Minimalgrenze gesetzt wird, so zeigen 50 Proc. der Analysen einen zu geringen Siliciumgehalt. Phosphor. Wenn man 0,05 bis 0,10 Proc. als Grenzen bestimmt, so ergeben von 851 Analysen 11 Proc. einen geringeren und 23 Proc.

einen grösseren Gehalt. Schwefel. 0,03 bis 0,06 Proc. als Grenze festgesetzt, ergeben 20 Proc. mit weniger und 24 Proc. mehr Schwefelgehalt: jedoch ist dies für den Fabrikanten von grösserem Interesse als für den Consumenten, da der Stahl durch zu viel Schwefel warmbrüchig wird. Mangan. 0,5 bis 0,8 Proc. als Grenzen bestimmt, ergaben 31 Proc. unter und 32 Proc. über denselben bei einer Zahl von 329 Analysen. Wenn wir die Gegenwart eines jeden dieser Elemente über oder unter den angegebenen Grenzen als Ausnahme betrachten und hinzufügen, dass einzelne Fabrikanten, sogar einzelne Bezirke einen reineren und gleichmässigeren Stahl als andere produciren, so sprechen die Zahlen hinsichtlich der Gleichmässigkeit der Zusammensetzung des Bessemerstahls für sich selbst. Sie zeigen, wieviel in dieser Richtung noch zu wünschen übrig bleibt und ebenso, welch grosse Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung ohne Risiko zugegeben werden können. Dies ist namentlich der Fall bei Schienen, welche zu den angeführten Analysen in Verbindung mit mechanischen Proben dienten und bei denen die Schienen sich alle in zur Sicherheit hinreichendem Maasse bewährt hatten. Die Resultate deuten auf grössere Gleichmässigkeit des Siemens- als des Bessemerstahls, wahrscheinlich weil ersterer zur Probenahme vor dem Abstich mehr Zeit gewährt. Das gleiche gilt auch für basischen Stahl, der ebenso wie Siemensstahl verhältnissmässig frei von Silicium ist.

Den Einfluss des Schwefels und Kupfers auf den Stahl beim Verarbeiten desselben in der Wärme untersuchte A. Wasum[1]). Die Ansichten über den Einfluss von Schwefel und Kupfer auf den Stahl beim Verarbeiten desselben in der Wärme sind sehr getheilt und gehen namentlich die Meinungen darüber weit aus einander, ein wie hoher Gehalt an den genannten Stoffen schon schädlich wirkt[2]). So gibt Karsten als allgemeine Meinung praktischer Eisenhüttenleute die an, dass Kupfer Eisen rothbrüchig mache. Nach Eggertz in Fahlun zeigt Schmiedeeisen mit 0,5 Proc. Kupfer nur Spuren von Rothbruch. Stengel zieht aus einer Reihe von Untersuchungen folgende Schlüsse: 1) Die Gegenwart von 0,116 Proc. Schwefel und 0,192 Proc. Silicium, ohne Kupfer, macht Eisen und Stahl rothbrüchig und unbrauchbar. 2) Die Gegenwart von 0,015 Proc. Schwefel und 0,44 Proc. Kupfer bewirkt beginnenden Rothbruch. 3) Eine beträchtlich geringere Menge Schwefel als Kupfer ist nöthig, um entschiedenen Rothbruch im Eisen zu veranlassen. Das Vorhandensein von 0,1 Proc. Schwefel ist vielleicht nachtheiliger für die Festigkeit des Eisens als die von $^3/_4$ Proc. und mehr Kupfer. Nach Eggertz ist Stahl, welcher aus einem nur 0,5 Proc. Kupfer haltenden Eisen dargestellt wird, nichts werth. In Amerika ist man in Bezug auf den Schwefel- und Kupfergehalt im Stahl noch viel ängstlicher als bei uns;

1) Stahl und Eisen 1882 S. 192.
2) Percy-Wedding: Eisenhüttenkunde Bd. 1 S. 194 u. 200.

0,15 bis 0,2 Proc. Kupfer gilt dort schon als zu viel. Bezügl. Versuche von Wasum wurden in einer 3-Tonnen-Bessemerbirne angestellt und wurde das Kupfer in metallischer Form und der Schwefel in Form von Schwefeleisen dem Metallbade zugefügt. Die beiden Stoffe wurden stets vor dem Einlassen des Eisens in die Birne gebracht, so dass sie die ganze Operation des Blasens mit durchmachen mussten und daher angenommen werden kann, dass dieselben in dem fertigen Stahle gleichmässig vertheilt waren. Die Stahlblöcke wurden zu Schienen verwalzt und erhielten dieselbe Wärme wie die Blöcke aus der gewöhnlichen Fabrikation. Von dem Stahle wurde stets eine vollständige Analyse ausgeführt, um beurtheilen zu können, ob bei etwa eintretendem Rothbruche nicht andere Ursachen als Schwefel und Kupfer denselben veranlasst haben konnten. Die Versuche wurden in der Reihenfolge angestellt, dass zuerst die Wirkung des Kupfers, dann die des Schwefels und dann die beider Stoffe zusammen in wechselnden Mengen geprüft wurden:

Probe Nr.	Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Mangan	Schwefel	Kupfer	Verhalten beim Walzen
			Einfluss des Kupfers.				
1	0,276	0,144	0,064	0,778	0,059	0,452	Sehr gut
2	0,233	0,091	0,050	0,709	0,060	0,862	Gut
			Einfluss des Schwefels.				
3	0,280	0,160	0,049	0,634	0,119	0,050	Gut
4	0,393	0,141	0,065	0,695	0,158	0,040	Gut
5	0,258	0,136	0,043	0,500	0,201	0,076	Schlecht
6	0,307	0,075	0,039	0,488	0,214	0,057	Schlecht
7	0,224	0,089	0,030	0,480	0,231	0,066	Sehr schlecht
			Einfluss des Schwefels und Kupfers zusammen.				
8	0,311	0,051	0,061	0,514	0,107	0,849	Gut
9	0,281	0,169	0,059	0,594	0,170	0,429	Schlecht
10	0,235	0,164	0,045	0,468	0,173	0,573	Schlecht
11	0,262	0,131	0,052	0,655	0,189	0,406	Schlecht

Probe Nr. 1 und 2 waren beim Walzen tadellos und gaben vollkommen fehlerfreie Schienen, nur waren bei Nr. 2 die oberen (schlechten) Enden der Schienen etwas rissig.

Nr. 3 und 4 zeigten in der Vorwalze einige kleine unschädliche Risse, welche später verschwanden; die Schienen waren gut.

Nr. 5 und 6 hatten starken Rothbruch; die Schienen waren vollständig wrack.

Nr. 7 hatte sehr starken Rothbruch; die Blöcke brachen in den beiden ersten Kalibern in Stücke.

Nr. 8 zeigte in der Vorwalze einige kleine unschädliche Risse, die später verschwanden; die Schienen waren gut.

Nr. 9, 10 und 11 hatten mässigen Rothbruch; die Schienen waren fehlerhaft, wenn auch nicht vollständig wrack.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass Kupfer in Bezug auf Rothbruchbildung nicht so schlecht als sein Ruf ist, da selbst 0,862

Proc. desselben im Stahl noch keine Spur von Rothbruch bewirkte. Ebenso scheint Kupfer mit Schwefel zusammen keinen Rothbruch zu bedingen, wenn der Gehalt an Schwefel nicht so hoch ist, dass durch denselben allein schon Rothbruch entsteht. Der bei Probe Nr. 9, 10 und 11 entstandene Rothbruch ist lediglich dem Schwefel zuzuschreiben; denn bei Nr. 8 mit 0,107 Proc. Schwefel und 0,849 Proc. Kupfer war noch kein Rothbruch zu bemerken. Was den Schwefel betrifft, so glaubt Verfasser, dass man 0,15 bis 0,16 Proc. als Grenze betrachten kann, wo man Rothbruch zu befürchten hat, während man einen Gehalt von 0,1 Proc. als unschädlich ansehen kann; immerhin soll man den Schwefel im Stahl thunlichst vermeiden. Es ist auch möglich, dass ein weicherer und an Mangan ärmerer Stahl wie Nr. 4 mit 0,15 bis 0,16 Proc. Schwefel vielleicht ein ungünstigeres Resultat gibt als dieser.

Ueber den Einfluss der verschiedenen Bestandtheile auf die Schweissbarkeit des Eisens macht F. Reiser[1]) folgende Angaben: Kohlenstoff setzt den Schmelzpunkt des Eisens herab, vermehrt das Krystallisationsbestreben und macht daher das glühende Eisen brüchig. Zugleich erhöht derselbe die Härte und vermindert die Dehnbarkeit, wirkt also nachtheilig auf die Schweissbarkeit. Die beim „Abstehen“ gebildete Kohlensäure tritt durch die Diffusionsporen aus und kann daher keinen schädlichen Einfluss äussern. Mangan, Chrom und Wolfram erhöhen den Schmelzpunkt des Eisens, erhöhen daher seine Festigkeit im glühenden Zustande, vermindern aber durch Steigerung der Härte seine Geschmeidigkeit, und wirken durch ihre leichte Oxydirbarkeit und ihre eigene Unschweissbarkeit nachtheilig. Nickel und Kobalt sind viel schwieriger oxydirbar und schmelzbar als Eisen; sie sind schweissbar und beeinträchtigen daher die Schweissbarkeit des Eisens nicht. Phosphor wirkt durch Erhöhung der Schmiegsamkeit auf die Schweissbarkeit des Schmiedeeisens günstig, durch Herabsetzung des Schmelzpunktes und Beförderung der Krystallisationstendenz auf jene des Stahls ungünstig. Silicium verursacht Heissbruch, was für sich allein vollkommen genügt, um die Schweissbarkeit zu verhindern. Sind jedoch bei der Erhitzung die Bedingungen für das Abstehen vorhanden, so dürfte auch in seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoffe ein Grund für sein ungünstiges Verhalten zu erblicken sein. Allerdings werden die Oxyde des Siliciums wie auch jene des Mangans als Schweisspulver benutzt. Als solche bedecken sie die Schweissflächen, schützen dieselben vor dem Verbrennen und haben die weitere Aufgabe, in Verbindung mit Eisenoxydoxydul in Form einer leichtflüssigen Schlacke die Schweissflächen sozusagen abzuwaschen und von Oxyden zu reinigen. Diese Wirkungsweise der Oxyde des Siliciums und Mangans ist daher eine ganz andere, als wenn dieselben als Bestandtheile des Eisens selbst auftreten. Kupfer ist zwar schwieriger oxydirbar als Eisen; allein dasselbe verursacht

1) Glaser's Annal. 1882 (Juli) S. 25.

Heissbruch, ist für sich unschweissbar und schadet daher auch der Schweissbarkeit des Eisens. Schwefel ist in Legirung mit Eisen der Saigerung beim Erstarren im höchsten Grade unterworfen. Dies ist nicht nur beim schwefelhaltigen Roheisen eine altbekannte Erscheinung, sondern sie tritt, wie Stubbs nachwies, auch beim Flusseisen auf, und die ungleiche Vertheilung, in welcher der Schwefel stets im Schweisseisen gefunden wird, ist zum Theil vermuthlich gleichfalls eine Folge der Saigerung. Die Saigerung hat örtliche Anreicherungen dieses Metalloides zur Folge, und es kommt beim Erhitzen schwefelhaltigen Eisens der niedrige Schmelzpunkt der nun schwefelreicheren Verbindung bereits in der Rothglühhitze zum Ausdruck, bei welcher sich Eisen mit entsprechend hohem Schwefelgehalte stört. Der Umstand, dass der üble Einfluss des Schwefels mit zunehmender Erhitzung bis zu einem gewissen Grade mehr und mehr schwindet, legt die Annahme nahe, dass in dem Maasse, als beim Erkalten aus dem flüssigen oder hoch erhitzten Zustande eine Saigerung stattfindet, umgekehrt der Schwefel bei steigender Temperatur allmählich wieder inniger mit dem Eisen verbunden, und gleichmässiger und feiner in demselben vertheilt werde. Arsen und Antimon geben mit Eisen leicht schmelzbare, harte, spröde Legirungen und verursachen Heissbruch. — So wirken also fast sämmtliche im Eisen öfter vorkommende Elemente theils durch Erhöhung der Härte und Verminderung der Dehnbarkeit, theils durch ihre Oxydirbarkeit, theils durch den Mangel eigener Schweissbarkeit, theils durch ihr Krystallisationsbestreben nachtheilig auf die Schweissbarkeit des Eisens, und es führt daher eine unter obigen Gesichtspunkten angestellte Betrachtung der Wirkungsweise jedes einzelnen fremden Stoffes auf das Endresultat, dass, abgesehen von der dem Schweisseisen und Schweissstahle eingemengten Singulo-Silicat-Schlacke, welche als leichtflüssiges und leicht abzuscheidendes Lösungsmittel für Eisenoxydoxydul, die Schweissbarkeit erhöht, das reinste Eisen im Allgemeinen auch das am leichtesten schweissbare sei.

Die wechselseitigen Beziehungen des Kohlenstoffes zum Eisen im Stahl bespricht G. E. Woodcock[1]). Seiner Ansicht nach ist der Kohlenstoff des Stahles zunächst vom Eisen lediglich absorbirt. Wäre der Kohlenstoff im Stahle chemisch gebunden, so müsste entweder eine bestimmte Eisenkohlenstoffverbindung im überschüssigen Eisen gelöst sein, oder das Eisen müsste sich mit dem Kohlenstoffe in jedem Verhältnisse verbinden, beides Annahmen, welche offenbar unhaltbar sind. Auch die Ergebnisse der Eggertz'schen Kohlenstoffprobe (S. 13) sprechen gegen das Vorhandensein einer chemischen Verbindung zwischen Kohlenstoff und Eisen. Die Härtung des Stahles beruht auf einer Umwandlung des Kohlenstoffes in eine dem Diamant entsprechende Form. Hierfür spricht die Thatsache, dass der aus dem Ofen kommende Cementstahl trotz seines gesteigerten Kohlenstoff

1) Iron 19 p. 469.

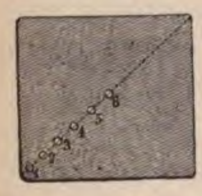
haltes eben so weich ist, als das zu seiner Herstellung verwandte Schmiedeeisen. Wird er dann erhitzt und abgekühlt, so wird er hart und die Bruchfläche zeigt zahllose, Diamanten ähnliche Krystalle, welche daher wohl als Ursache der Härtung anzusehen sind. Als Woodcock z. B. einen Rundstab von 32 Millim. Durchmesser mit 1,03 Proc. wirklichem Kohlenstoffgehalt, während die colorimetrische Probe 1,17 Proc. angab, nach der Erhitzung und Abkühlung untersuchte, ergab die colorimetrische Probe vom äusseren Rande 0,79 Proc., 6 Millim. vom Rande 0,88, dann weiter nach innen 0,95 Proc. 1,08 Proc. und in der Mitte 1,14 Proc., so dass letztere Probe fast völlig mit der vor dem Härten genommenen übereinstimmte, während der wirkliche Kohlenstoffgehalt nirgend mehr als um 0,03 von dem anfangs gefundenen abwich, so dass also in dem Zustande des Kohlenstoffes eine wesentliche Veränderung stattgefunden hatte. Woodcock nimmt nun an, dass sich die Moleküle in rothwarmem Zustande ausdehnen und der Kohlenstoff theilweise ausgeschieden wird. Bei plötzlicher Abkühlung wird dann der Kohlenstoff nicht wieder absorbirt, sondern scheidet sich unter Mitwirkung einer geringen Menge von Wasserstoff in der Form von Diamanten aus. Wird dagegen langsam gekühlt, so dass keine Krystallisation eintritt, so erfolgt auch keine Härtung. Bei der Auflösung des gehärteten Stahles in Säuren entweicht der krystallisirte Kohlenstoff als Gas, der Rückstand an Kohlenstoff ist daher geringer als vor dem Härten, so dass die colorimetrische Bestimmung weniger gebundenen Kohlenstoff und die Lösung in Säuren weniger ausgeschiedenen Kohlenstoff ergibt. Als Ursache der Umwandlung des Kohlenstoffes aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand sieht Woodcock die Gegenwart von Wasserstoff an. Für diese Auffassung soll ferner der Umstand sprechen, dass nur der Kohlenstoff die Eigenschaft besitzt Stahl zu härten. Phosphor und Silicium haben nur in sofern Einfluss, als sie die Ausscheidung des Kohlenstoffes in der Rothwärme des Stahles befördern, so dass dabei mehr Kohlenstoff krystallisirt und verhältnissmässig grössere Härte erzielt wird. Dementsprechend zeigt die colorimetrische Bestimmung im gleichen Verhältniss wie der Phosphor und Silicium im Stahle zunehmen, einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, weshalb auch nach verschiedenen Verfahren hergestellte Stahlsorten bei gleichem wirklichen Kohlenstoffgehalte bei der colorimetrischen Untersuchung verschiedene Resultate ergeben. Um den gleichen Härtegrad zu erzielen bedarf englischer Bessemerstahl z. B. erheblich weniger Kohlenstoff als der beste schwedische Stahl und darf man bei verschiedenem Phosphor- und Siliciumgehalt keineswegs für einen bestimmten Zweck berechneten Stahl mit gleichem Kohlenstoffgehalt herstellen. Der nachtheilige Einfluss einer gleichen Phosphormenge wächst mit dem Kohlenstoffgehalte, so dass für weichen Stahl noch 0,06 bis 0,08 Proc. Phosphor gestattet werden können, während die gleiche Menge Phosphor einen Stahl mit 0,5 Pro[illegible]stoff bereits brüchig machen würde. Beim An[illegible] des St[illegible] die verschiedenen Grade

der Härtung von dem mehr oder weniger vollständigen Zerfallen der Krystalle im gehärteten Stahle ab (vgl. S. 22).

Ueber die Homogenität von Stahlblöcken hat G. J. Snelus[1]) Versuche angestellt. Angeregt durch frühere Versuche von Stubbs, nach welchen in sich abkühlenden Stahlblöcken Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor sich in dem am längsten flüssig bleibenden Kerne des Gussblockes ansammeln, stellte Snelus einen Stahlblock von 2,130 Meter Höhe und 470 Millim. Seitenlänge her. Derselbe bestand aus absichtlich grössere Mengen Unreinigkeiten enthaltendem Bessemerstahl und wurde in der Sandform einem fast 48stündigen Erkalten überlassen. Sodann wurde eine Scheibe 535 Millim. vom Kopfe und eine andere 110 Millim. vom Boden abgeschnitten. Während erstere ein vollständig blasiges Aussehen hatte, war letztere vollkommen dicht (vgl. S. 99). Von beiden Stücken genommene Bohrproben hatten folgende Zusammensetzung:

		Kopf	Boden
Eisen		98,304	99,038
Kohlenstoff	Graphit gebunden	0,760	0,350
Silicium		Spur	Spur
Schwefel		0,187	0,044
Phosphor		0,191	0,044
Mangan		0,558	0,514
		100,000	99,990

Fig. 2.



Es wurden sodann von jeder Scheibe 6 Bohrproben genommen, welche auf einer Linie von einer Ecke bis zur Mitte des Metallblockes neben einander lagen (Fig. 2). Diese Proben zeigten folgende Zusammensetzung:

Nr.	Kopf			Nr.	Boden		
	Geb. Kohlenstoff	Schwefel	Phosphor		Geb. Kohlenstoff	Schwefel	Phosphor
1	0,44	0,032	0,044	1	0,44	0,048	0,060
2	0,54	0,048	0,060	2	0,42	0,056	0,062
3	0,57	0,080	0,086	3	0,41	0,048	0,054
4	0,61	0,096	0,097	4	0,40	0,048	0,054
5	0,68	0,120	0,111	5	0,38	0,048	0,058
6	0,77	0,187	0,142	6	0,37	0,044	0,052

Bei schnell erkaltenden, z. B. in Eisenformen gegossenen Blöcken ist natürlich die Zusammensetzung der Schichten nicht so verschieden. Von einem Siemens-Martin-Gussblock, für die Blechfabrikation bestimmt, 1,065 Meter hoch, mit 535 Millim. bez. 431 Millim. Seiten-

1) Engineering 32 S. 397.

länge am Kopf und 560 Millim. bez. 458 Millim. Seitenlänge am Fusse, wurden zwei Scheiben geschnitten, die eine 260 Millim. vom Boden, die andere 110 Millim. vom Kopf. Die Bohrproben hatten folgende Zusammensetzung:

		Kopf	Boden
Eisen		99,324	99,356
Kohlenstoff	Graphit / gebunden	0,210	0,190
Silicium		—	—
Schwefel		0,056	0,044
Phosphor		0,068	0,050
Mangan		0,342	0,360
		100,000	100,000

Ein gewöhnlicher Bessemerschienenblock von 1,26 Meter Höhe und 295 Millim. bez. 350 Millim. Seitenlänge am Kopf bez. Boden, aus welchem 320 Millim. von ersterem und 90 Millim. von letzterem 2 Scheiben geschnitten waren, zeigte folgende Zusammensetzung:

		Kopf	Boden
Eisen		98,723	98,759
Kohlenstoff	Graphit / gebunden	0,420	0,420
Silicium		Spuren	Spuren
Schwefel		0,046	0,039
Phosphor		0,056	0,044
Mangan		0,755	0,738
		100,000	100,000

Man sieht aus den beiden letzten Analysen, dass die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der einzelnen Partien von kleineren und schnell abgekühlten Gussblöcken nicht so gross sind, als dass dadurch auch wesentliche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften herbeigeführt werden könnten. Bei grossen Gussblöcken sind diese Thatsachen aber sehr wohl in Rechnung zu ziehen und können darauf leicht bis jetzt unerklärliche plötzliche Brüche von Stahlconstruktionen zurückgeführt werden. So besass z. B. die Bodenprobe des ersten grossen Metallblockes, nachdem sie zu einer Stange ausgeschmiedet worden, eine Tragfähigkeit von 7231 Kilogrm. für 1 Quadratcentim., die Kopfprobe dagegen nur eine solche von 5240 Kilogrm. Dabei sei noch erwähnt, dass sich die obere Scheibe nur schwer, die untere dagegen sehr leicht schneiden liess. — R. M. Daelen[1]) stellt Betrachtungen an über die Zähigkeit und Homogenität des Flusseisens.

Schlacken, deren Bildung und Verwendung.

Nach Limbor[2]) erheischt der Betrieb auf Giessereiroheisen Nr. I die Führung einer überbasischen, sehr schwer schmelzbaren Schlacke

1) Stahl und Eisen 1882 S. 243.
2) Stahl und Eisen 1882 S. 216.

und bedingt einen Koksverbrauch von 1700 bis 1800 Kilogrm. auf 1 Tonne Roheisen. Nachstehend sind die hauptsächlichsten Bestandtheile von Hochofenschlacken angeführt, welche bei Giessereiroheisen Nr. I bis III gefallen sind im Vergleich mit einer Normalschlacke von strahligem Puddelroheisen:

	Nr. I		Nr. II		Nr. III	Puddeleisen
Kieselsäure	27,50	28,30	31,37	33,30	31,20	32,20 Proc.
Thonerde	9,75	11,61	13,09	13,09	10,81	8,17
Kalk	58,90	54,94	52,04	52,04	53,17	48,92
Magnesia	1,37	0,98	1,16	1,16	1,08	4,79

Das Verhältniss des Sauerstoffes der Kieselsäure zu dem der Basen ist bei Schlacke zu Nr. I wie 2 : 3, zu Nr. II wie 3 : 4, zu Nr. III wie 4 : 5, zu Puddelroheisen wie 8 : 9. Die Schlacke, wie sie zum Erblasen von grobkörnigem Giessereiroheisen mit westphälischen Eisensteinen nothwendig zusammengesetzt sein muss, zerfällt in noch rothwarmem Zustande zu Staub und gefährdet deshalb bei eintretender Abkühlung des Ofens leicht den Betrieb.

Nach A. Gounot[1]) hat die Hochofenschlacke meist folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4
Kalk	20,41	29,50	—	—
Kieselsäure	70,23	41,00	50,00	49,30
Thonerde	6,37	25,15	33,00	40,10
Magnesia	—	1,20	10,87	10,40
Manganoxyd	2,70	2,50	0,37	—
Eisenoxyd	0,15	0,30	0,52	—
Schwefel	—	0,14	2,61	—
	99,86	99,79		

1. Schlacke von grauem Holzkohleneisen zu Giesserei, quarzhaltige Erze mit 32 Proc. Eisen.
2. Schlacke von weissem Holzkohleneisen für Puddelei, Erze mit 49 Proc. Eisen.
3. Schlacke von grauem Koksroheisen, Erze von Elba mit 62 Proc. Eisen.
4. Schlacke von Giessereieisen Nr. 1, Brauneisensteine mit 37 Proc. Eisen.

Aus der grossen Verschiedenheit der Zusammensetzung ergibt sich, dass eine einheitliche Verwendung der Schlacken ohne fremden Zusatz nicht zu ermöglichen ist, vornehmlich sind Versuche angestellt worden, dieselben zur Herstellung von Landstrassen zu verwenden, wobei sich indess ein zu rasches Zermahlen in Staub ergab, der durch den Wind fortgetragen wurde[2]). In Blockform hat man Dämme davon gebaut und die Ufer von Flüssen und Seen damit besetzt; unter dem Einflusse des Wassers findet aber eine Zersetzung statt, so dass diese Bauten keine genügende Sicherheit besitzen. Mit mehr Erfolg sind an einzelnen Orten Pflastersteine für Strassen hergestellt worden, auf welchen sehr

1) Rev. Scientif.; Stahl und Eisen 1882 S. 121.
2) Hochofenschlacke der Ilseder Hütte bewährt sich als Wegbaumaterial. F.

schwere Transporte nicht vorkommen. Die Fabrikation der Schlackenwolle schien vor einigen Jahren ein geeignetes Absatzgebiet ergeben zu wollen, aber auch hier tritt die nachher erfolgende Zersetzung hindernd auf. Die Verwendung sehr saurer Schlacken zum Schmelzen von Flaschenglas hat wegen der grossen Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung den gewünschten Erfolg nicht ergeben (J. 1881. 28).

Schlackensand kann als Kalkzusatz zu Präparaten für die Landwirthschaft, zur Mörtelbereitung oder mit einem Zuschlag von Kalk, Cement oder Gyps zur Fabrikation von Ziegeln verwandt werden. Der Portlandcement enthält etwa 25 bis 30 Proc. (J. 1881. 28) Kieselsäure und 65 Proc. Kalk, so dass einer Schlacke von gleichem Gehalte an ersterer durch entsprechenden Zusatz von Kalk die Eigenschaften des Cements in genügender Weise gegeben werden können, um unter einem Drucke von etwa 150 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. zu festen Ziegeln zu binden, wobei eine Volumverminderung von 60 Proc. entsteht. Nachdem diese Ziegel während eines Monats getrocknet werden, erlangen dieselben eine höhere Festigkeit als die Feldbrandziegel und widerstehen einem Drucke von 100 bis 150 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim.

Ein Verfahren zum Giessen von Hochofenschlacke hat A. D. Elbers in Hoboken (*D. R. P. Nr. 17313) angegeben [1]).

Schweissschlacke vom Puddel- und Walzwerke zu Donowitz in Steiermark enthält nach M. Lill (vgl. S. 16):

Kieselsäure	32,85
Eisenoxydul	52,07
Eisenoxyd	9,51
Manganoxydul	2,16
Thonerde	1,08
Kalk	0,90
Magnesia	0,36
Phosphorsäure	0,11
Schwefel	0,12
Kohle und Verlust	0,84
	100,00

Nach J. C. Bell [2]) nahm eine 55 Proc. haltige Eisengiessereischlacke mehr Schwefelwasserstoff auf als ein Eisenerz von Linkolnstine.

Den Verbindungszustand des Phosphors in den Schlacken des basischen Processes bespricht Dürre [3]). Der Ersatz des Siliciums durch den Phosphor in dem Hörder Process war theoretisch gerechtfertigt, doch war hierbei übersehen, dass, sobald die Temperatur gegen das Ende des Processes sehr hoch steigt, der Eisen-

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *161.
2) The Analyst 8 S. 6.
3) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 45.

abbrand bedeutend wächst und die Phosphorverbrennung beeinträchtigt, schliesslich ganz hindert. Deshalb ist es geboten, mit möglichst niedriger Temperatur zu schliessen, und wenn Rauchbildung eine zu hohe Temperatur anzeigt, durch kalte Zusätze die Temperatur zu mässigen. Bei heisser Einschmelzung und 0,5 Proc. Siliciumgehalt ist die äusserste Grenze des Phosphorgehaltes 1 bis 1,25 Proc. um nicht eine zu hohe Temperatur zu erhalten. Der starke Eisenabbrand hat auch seine ökonomische Schattenseite, da Eisen als heizender Bestandtheil der Beschickung $4^1/_2$mal theurer als Phosphor und sechsmal theurer als Silicium ist. Die Wirkungen verhalten sich wie 1200 : 5500 : 7800 und 1 Kilogrm. Eisen kostet im Roheisen dasselbe wie 1 Kilogrm. Phosphor, während 1 Kilogrm. Silicium vielleicht etwas theurer ist. Aus den Andeutungen geht hervor, dass in der Theorie des basischen Processes noch Allerlei technisch zu ergründen ist, was theoretisch erklärlich erscheint. Es wird auf den Werken, welche bis jetzt den Process betreiben, verschieden gearbeitet, und Ehrenwerth hebt hervor, dass die Schlacke von Eston zu wenig Kalk enthielt, die von Hörde sehr viel und die der Rheinischen Stahlwerke in der Mitte zu liegen scheine. Als „zu wenig", „zu viel" ist hier anzusehen das „minder" oder „mehr" gegenüber einem bestimmten Sättigungszustand der SiO_2. Da es augenscheinlich ist, dass erst *nach* einer gewissen Neutralisation der Kieselsäure der *Kalk*, bez. die *Magnesia* eine Rolle gegenüber der Phosphorsäure spielen können, so hat Ehrenwerth den genannten Neutralisationsgrad bei den seiner Untersuchung vorliegenden Schlacken berechnet und gefunden, dass *erst dann* die Bildung von Kalk- und Magnesiaphosphaten beginne, wenn die Schlacke bereits basischer sei als das *Subsilicat*. Subsilicat ist nach der gewöhnlichen Annahme jede Schlacke von der Form: $\overset{II}{R}_3 \overset{IV}{Si} \overset{II}{O}_5$, doch ist die Existenz dieser Schlacken als festconstituirter Silicate im Allgemeinen zweifelhafter Natur, da nur äusserst selten dieselben beständig sind. Es ist vielleicht richtiger, sie als *Singulosilicat* anzusehen, welche ein weiteres Molekül oder auch mehr an gleichwerthigen Basen gelöst enthalten, bez. dieselben beim Erkalten ausscheiden. Die Form $\overset{II}{R}_3 \overset{IV}{Si} \overset{II}{O}_5$ würde sich verwandeln in die Form: $\overset{II}{R}_2 \overset{IV}{Si} \overset{II}{O}_4 + \overset{II}{R} \overset{II}{O}$. In der Schlacke des Thomas-Gilchrist'schen Processes sind für $\overset{II}{R}$ vorhanden: Ca, Mg, Mn, Fe, von denen Fe und Mn aus der Beschickung Ca und Mg aus dem Futter, bez. den basischen Zusätzen stammen. Das einem anderen Typus angehörende Aluminium kann ja vernachlässigt werden, da es in nicht beträchtlicher Menge auftritt. Es ersetzen sich in dieser Singulosilicatschlacke beziehungsweise: 80 Th. Ca, 48 Th. Mg, 110 Th. Mn, 112 Th. Fe gegenüber 28 Th. Si und die durch den Ausdruck Subsilicat bezeichnete Zunahme an Basicität tritt ein, sobald zu den obigen Mengen nochmals eintreten 40 Th. Ca, 24 Th. Mg, 55 Th. Mn, 56 Th. Fe. Beim Erstarren

solcher Schlacken scheiden sich aber Ca und Mg nach kurzer Zeit aus (auch die basischen Bessemerschlacken zeigen das Zerfallen), während Mn und Fe schon während des Schmelzens jede Gelegenheit wahrnehmen, ihren sonstigen chemischen Verwandtschaften nachzugehen. Man kann wohl behaupten, dass in der Schlacke $(CaMgMnFe)_2SiO_4$ nochmals die Elementengruppe (CaMgMnFe) aufgelöst, aber wirksam ist.

Bei der Entphosphorung scheint es zwei Fälle zu geben. Entweder ist bei der Oxydation des Siliciums bereits so viel Ca, Mg, bez. Mn in die Schlacke gebracht, dass jener Ueberschuss vorhanden ist, oder diese Basenradikale sind nur so weit gegenwärtig, als zur Bildung des neutralen Silicats nothwendig ist. Es bedingt das für 28 Th. Si oder für 60 Th. vorhandener SiO_2 einen Unterschied von bez. 40 Th. Ca = 56 Th. CaO, 24 Th. Mg = 40 Th. MgO und 55 Th. Mn = 71 Th. MnO. Im ersten Falle entsteht sehr bald das Kalkmagnesia- und das Manganphosphat, welches weit beständiger ist, im letzteren Fall das Eisenphosphat, welches zur Rückphosphorung Veranlassung gibt. Ein Theil dieses Eisenphosphates kann durch eine später erfolgende Einwirkung des Dolomits in Kalkmagnesiaphosphat und Eisenoxydul verwandelt werden, welches letztere theils reducirt, theils und namentlich in den letzten Perioden zu Eisenoxydoxydul oxydirt wird. Jedenfalls ist die Existenz beider Phosphatgruppen der Erdbasenphosphate und der Metalloxydphosphate in den Thomas-Gilchrist'schen Schlacken neben einander und nach einander erwiesen und ebenso ist erwiesen, dass die erstgenannten Phosphate beständiger als die letzteren sind. Erstere bilden sich leichter, wenn schon gleich im Anfang des Processes die Schlacken blos gelöste Erdbasen führen, sie entstehen aber auch, wenn zu Eisenoxydulphosphaten (beziehentl. Manganoxydulphosphaten) Kalk und Magnesia hinzutreten.

Verwendung der beim basischen Verfahren fallenden Schlacke in der Landwirthschaft. Diesbezügliche, auf Veranlassung eines grösseren Stahlwerkes Westfalens von einer landwirthschaftlichen Versuchsstation [1]) ausgeführte Versuche ergaben, bei Verwendung einer Schlacke folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	6,20 Proc.	
Kohlensäure	1,72	
Schwefel	0,56	
Phosphorsäure	19,33	
Eisen	9,74	auf Oxydul berechnet
Mangan	9,50	auf Oxydul berechnet
Kalk	47,60	
Thon und Sand	2,68	
Alkalien, Magnesia u. dgl.		

dass 10,94 Proc. Phosphorsäure, entsprechend 56,6 Proc. der Gesammtphosphorsäure, in Ammoniumcitrat löslich, somit in einer von den

1) Stahl und Eisen 1882 S. 303; Dingl. polyt. [illegible]

Pflanzen leicht aufnehmbaren Form vorhanden waren. Es wurden nun 1000 Grm. Schlacke mit 700 Grm. 66procentiger Schwefelsäure aufgeschlossen und enthielt die Masse hierauf nach dem Trocknen und Pulverisiren 12,13 Proc. Gesammtphosphorsäure, davon 1,15 Proc. in Wasser löslich, 9,35 Proc. in citronensaurem Ammonium löslich und 1,63 Proc. in Salzsäure löslich. Da durch Anwendung von 700 Grm. Schwefelsäure nur eine geringe Menge der Phosphorsäure in die wasserlösliche Form übergeführt worden war, wurde von neuem 1 Kilogrm. Schlacke mit 1 Kilogrm. 66procentiger Schwefelsäure aufgeschlossen; das gebildete Superphosphat enthielt: 8,07 Proc. Gesammtphosphorsäure, davon 4,61 Proc. in Wasser, 2,75 Proc. in citronensaurem Ammonium und 0,71 Proc. in Salzsäure löslich. Nach Verlauf von 3 Monaten wurde von neuem der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure festgestellt und betrug derselbe jetzt 0,63 Proc. neben 6,56 Proc. in citronensaurem Ammonium und 0,88 Proc. in Salzsäure löslicher Phosphorsäure. Die in Wasser lösliche Phosphorsäure war also zum grössten Theil wieder in die unlösliche Form zurück gegangen. Ein Aufschliessen der Schlacke mit Schwefelsäure dürfte danach nicht zu empfehlen sein, weil dadurch ein zu geringer Theil der Phosphorsäure in die lösliche Form übergeführt wird, wohl wegen des hohen Eisengehaltes. Uebrigens wird ein solches Aufschliessen für die Verwendbarkeit des Materials zur Düngung auch nicht nothwendig sein, weil über die Hälfte der Phosphorsäure direkt in citronensaurem Ammonium löslich ist, sich also in einer Form befindet, in welcher die Phosphorsäure in der stets Kohlensäure enthaltenden Bodenflüssigkeit leicht löslich ist und dem entsprechend auch von der Pflanzenwurzel leicht aufgenommen werden kann. Gegen eine solche unmittelbare Verwendung der Schlacke zur Düngung der Felder erregt jedoch der Gehalt an Eisenoxydul und Manganoxydul sowie an Schwefelverbindungen Bedenken; aus letzteren wird im Erdboden Schwefelwasserstoff frei gemacht und dieser wie die Metalloxydule wirken auf die Vegetation ausserordentlich schädlich. Es wird deshalb nothwendig sein, die Schlacke möglichst zeitig im Herbst in den Acker zu bringen und nur solche Felder damit zu düngen, welche erst im Frühjahr bestellt werden sollen, damit im Laufe des Winters die genannten Stoffe durch Oxydation ihre schädliche Wirkung auf die Pflanzenwurzel verlieren. Empfehlenswerther dürfte es noch sein, die Schlacke in die Ställe auf die Streu oder beim Herausnehmen des Düngers aus den Ställen in Schichten zwischen denselben zu streuen; es wird alsdann bereits hier die Oxydation der schädlichen Verbindungen vor sich gehen und gleichzeitig auch durch die bei der Verwesung des Düngers sich bildende Kohlensäure eine weitere Aufschliessung der Phosphorsäureverbindungen hervorgerufen werden. Uebrigens haben weitere Versuche ergeben, dass in porösem Boden überhaupt keine derartige schädliche Wirkungen zu befürchten sind.

Gewinnung von Vanadinverbindungen aus den basischen Schlacken von Creusot. Die beim basischen Process

zu Creusot erhaltene Schlacke enthält nach G. Witz und F. Osmond[1]) grosse Mengen von Vanadinsäure, wie folgende Analyse zeigt:

Kieselsäure	16,50
Thonerde mit etwas Chromoxyd	3,80
Kalk	46,30
Magnesia	4,00
Eisenoxyd	7,07
Manganoxyd	5,30
Schwefelsäure	0,63
Phosphorsäure	13,74
Vanadinsäure	1,92
	99,26

Danach würden aus der zu Creusot erhaltenen Schlacke jährlich 60 Tonnen Vanadinsäure dargestellt werden können. Zur Gewinnung derselben übergiesst man die zerkleinerten Schlacken mit Salzsäure von 21 bis 22° B., lässt 2 Tage lang stehen, trennt die Lösung von 36 bis 37° B. vom Rückstande, verdünnt mit Wasser, damit sich die Kieselsäure absetzt, worauf man die hypovanadinsäurehaltige Flüssigkeit direkt in der Anilinschwarzdruckerei verwenden kann. Neutralisirt man die salzsaure Lösung und versetzt sie mit essigsaurem Ammonium, so erhält man einen Niederschlag, welcher bis 20 Proc. Vanadin enthalten kann, z. B. bei 120° getrocknet:

Va_2O_4	20,30	Va 19,15
Va_2O_5	11,83	
P_2O_5	25,61	
Glühverlust	21,50	
Al_2O_3	8,20	
Fe_2O_3	2,96	
CaO	6,65	
MgO + MnO	Spur	
SiO_2	0,54	
Chlor	0,47	
	98,06	

Bei an Vanadin ärmeren Schlacken empfiehlt es sich den Vanadingehalt der Lösung dadurch anzureichern, dass man einen Ueberschuss von feingepulverter Schlacke hinzufügt, den gebildeten grauweissen Niederschlag in wenig Salzsäure löst und dann mit essigsaurem Ammonium fällt. Röstet man diese hypovanadinphosphathaltigen Niederschläge an der Luft und behandelt das gelbe Pulver mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbe Lösung von Orthovanadat, aus welcher man in gewöhnlicher Weise mittels Chlorammonium Ammoniummetavanadat ausfällen kann. Die Bestimmung der Vanadinsäure geschieht nach Lindemann[2]) durch Titration mit Eisensulfat.

---

1) Bullet. de Rouen 1882 S. 189; Compt. rend. 95 S. 42; Bullet. S Chim. 38 S. 49.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 18 S. 99.

II. *Herstellung von Roheisen.*

Ueber Eisen und Stahl im Alterthume macht A. Frantz[1]) bemerkenswerthe Mittheilungen. Die Lage der Eisenindustrie in Steiermark und Kärnten bespricht P. v. Tunner[2]), A. v. Kerpely[3]) das Eisenhüttenwesen in Ungarn.

F. Burgers[4]) beschreibt neue Gas- und Kaminventile für Cowper- oder Whitwellapparate. Whitwell'sche Apparate verlangen einen um so grösseren Zug, je öfter die Umkehrung der Windrichtung im Apparate selbst stattfindet. Eine öftere Bewegungsumkehrung des Windes umging deshalb Th. Whitwell[5]) dadurch, dass er die Gase in einem grossen Kanal innerhalb des Apparates aufsteigen liess, dann eine Theilung des Gasstromes vornahm, wodurch derselbe in mehreren Kanälen herabfiel, um wieder in einem Kanal aufwärts zu steigen, in mehreren Kanälen nach unten zu fallen und dann den Apparat zu verlassen. Dabei lagen die Luftzufuhröffnungen am Boden der Scheidewände. Um eine innigere Mischung der Gase mit der Verbrennungsluft zu erzielen, führt die Firma Th. Whitwell in Stockton-on-Tees (*D. R. P. Nr. 17 851) die Gase zuerst in 3 grösseren Kanälen aufwärts, abwärts und wieder aufwärts, um dann erst den verbrannten Gasstrom zu theilen, in mehreren Kanälen abwärts zu führen und aus dem Apparat austreten zu lassen. Die Luftzufuhrkanäle vertheilen sich hierbei auf die ganze Höhe der ersten grossen und auf den unteren Theil der zweiten Kammer. Hierdurch findet eine innige Mischung der sich in den grossen Kammern nur langsam bewegenden Gase mit der Luft statt, so dass eine vollständige Verbrennung erzielt wird und die heissen Verbrennungsprodukte den anderen kleinen Kammern zugeführt werden. Einen entsprechenden Apparat hat H. Massicks in The Oaks-Villa, England (*D. R. P. Nr. 17 655) construirt.

Die Whitwell'schen Apparate haben auf den ökonomischen Betrieb der Hochöfen einen ganz bedeutenden Einfluss und zwar lediglich durch die Wirkungsweise des hoch erhitzten Windes. So wurde z. B. das Ausbringen des Hochofens der Kaiser-Franz-Josef-Hütte bei Trzcnietz in Ungarn mit 40 Proc. erhöht, seitdem statt des in gusseisernen Röhrenapparaten auf 340° erhitzten Windes Whitwell-Apparate mit einer Windtemperatur von 700 bis 750° angewendet wurden. Dabei sank der Brennstoffverbrauch um 20 Kilogrm. auf 100 Kilogrm. erblasenen Roheisens. Whitwell-Apparate sind jedoch nur da von Vortheil, wo von Zink freie Stückerze, welche wenig Gichtstaub ergeben, verhüttet werden. Zink haltige mulmige Erze führen dem Whitwell-Apparat so viel Gichtstaub zu, dass der freie Querschnitt der Kanäle

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 177, 197, 259 und 377.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 463.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 467.
4) Stahl und Eisen 1882 S. *361.
5) Dingl. polyt. Journ. 229 S. 246; 245 S. *161.

verengt, das Wärmeaufnahme- und Abgabevermögen der Mauern beeinträchtigt und durch das Zurückführen des Zinkstaubes in das Hochofengestell und die dort bewirkte Reduction eine bedenkliche Temperaturverminderung hervorgerufen wird. Für solche Verhältnisse, wie sie z. B. in Schlesien herrschen, benutzt man gusseiserne Röhren-Winderhitzungsapparate, und hat sich ein solcher auf der Gleiwitzer Hütte bewährt [1]. — Dresler [2] bespricht ebenfalls die eisernen Warmwindapparate.

Analyse von Gichtstaub aus einem Whitwell-Apparat. Nach Limbor [3] gibt ein Whitwell'scher Winderhitzungsapparat kurz nach der Reinigung auf 700 bis 720° erhitzte Gebläseluft. Durch den Flugstaub, welcher bei Hochöfen für Giesserei-Roheisen in grossen Mengen auftritt und der sich schwammförmig auf die Wände des Apparates absetzt, lässt die Leistungsfähigkeit nach wenigen Wochen um 150 bis 200° nach. Die Zusammensetzung eines solchen Flugstaubes auf der Friedrich Wilhelms-Hütte in Mülheim a. d. R. war folgende:

Kali	17,05 Proc.	Manganoxydul	0,37 Proc.
Natron	9,53	Schwefel	1,71
Kalk	25,95	Kieselsäure	24,05
Magnesia	2,31	Thonerde	10,09
Eisenoxyd	0,91	Kohlensäure, Wasser,	
Zinkoxyd	1,30	Cyan (Rest)	6,73

Die Kieselsäure ist theils frei, theils gebunden vorhanden. Der Schwefel kommt als Schwefelkalium, Schwefelcalcium und auch als unterschwefligsaures Alkali vor. Das Kali und Natron kommen in Verbindung mit Kieselsäure, Unterschwefligsäure, Rhodan, Cyan und Ferrocyan vor.

Explosionen in Windleitungsröhren werden besprochen [4]. J. Schlink [5] beschreibt einen Gichtverschluss für Hochöfen.

Ueber die Verwendung von Braunkohlen im Hochofen bemerkt Tunner [6] im Anschluss an die Mittheilungen von Kupelwieser (Jahresb. 1881 S. 16), dass mit Ausnahme in Kalan bislang noch kein Hochofen ausschliesslich mit Braunkohle beschickt worden ist; und dort ging derselbe selbst unter der Leitung von Massenez nur kurze Zeit und erlitt während derselben alle Arten von Betriebsstörungen. Ausserdem sind alle Versuche nach dieser Richtung hin in der alten, für die Verwendung von Holzkohle oder Koks berechneten Hochofenform vorgenommen worden, ohne die Eigenthümlichkeiten der Braunkohle in Betracht zu ziehen. Mit gattirten Beschickungen sind mitunter in den alten Hochöfen ganz gute Resultate erzielt worden;

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1882 S. *178; vgl. auch Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 542.
2) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 322.
3) Stahl und Eisen 1882 S. 216.
4) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *164; Stahl und Eisen 1882 S. *269.
5) Stahl und Eisen 1882 S. *136.
6) Stahl und Eisen 1882 S. 426.

einige derselben würden noch besser ausgefallen sein, wenn nur ein stärkerer Winddruck zu Gebote gestanden hätte, wie er z. B. in einem mit Anthracit beschickten Ofen nöthig ist, denn Anthracit hat in ähnlicher Weise mehr oder minder die nachtheilige Eigenschaft, bei der Erhitzung auseinanderzufallen. Die Anwendung der gattirten Beschickung ist indessen ein Kunstgriff, der die verschiedensten Ergebnisse aufzuweisen hat. Die Gründe hierfür liegen weniger in der abweichenden Construktion der Hochöfen oder dem verschieden hohen Winddruck, als vielmehr in der bei jedem Versuch in Frage kommenden Beschaffenheit der verwandten Braunkohle, die sowohl ihren Bestandtheilen wie Eigenschaften nach äusserst verschieden war. Obgleich natürlich an Schwefel und Aschenbestandtheilen reichhaltige Braunkohle niemals zu diesem Zweck Verwendung finden sollte, kann man bei den geringeren Qualitäten bei vorgenommener Erhitzung oder sogar schon bei der Darrung einen grossen Unterschied in der Neigung auseinanderzufallen bemerken. Man weiss, dass der grössere oder kleinere Wassergehalt hierbei maassgebend ist, wenn auch nicht gänzlich, wie der Anthracit beweist. Ausserdem sind einige Braunkohlenarten, sogar einige Lignite mit Erdpech oder Harz in so hohem Grade gesättigt, dass sie, falls sie nicht besonders gebacken werden, mehr oder minder auseinanderfallen, und zwar findet man gerade in Bezug darauf wesentliche Unterschiede nicht nur je nach der geologischen Formation, sondern auch in den verschiedenen Flötzen derselben Formation, und macht derselbe sich sogar in verschiedenen Streifen desselben Flötzes mitunter stark bemerkbar. Ehe man deshalb mit Braunkohle einen Versuch für Hochofenzwecke anstellt, sollte eine genaue Prüfung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften vorangehen. Mit der 9 oder 10 Proc. Wasser haltenden Kohle von Fohnsdorf und Leoben würde die gattirte Beschickung mit $^1/_3$ Braunkohle bis heute ohne grössere Betriebsstörung fortgesetzt haben werden können, wenn man Kohlenstücke von nicht unter Faustgrösse genommen hätte, infolgedessen das Eisenerz, das meist von geringerer Korngrösse ist, keine Verstopfung hätte bewirken können. In Kalan andererseits, wo man mit 60 bis 70 Proc. Braunkohle und sogar während einer kurzen Zeit unter Massenez' Leitung ausschliesslich mit Braunkohle beschickt hatte, konnte man diese guten Resultate nur auf diesem Wege erzielen: obgleich das Vorkommen der Kohle in der Tertiärformation liegt, hat sie in dem Theil des Flötzes noch weniger Neigung zum Auseinanderfallen und war zuvor theilweise verkokt worden, wobei noch die kleineren dabei fallenden Stücke nachher ausgeschieden worden waren. Der gegenwärtige Betriebsleiter in Kalan, Em. Heyrowsky, gab sich der Hoffnung hin, bei einer sorgsamen Prüfung und Sortirung der Kohle nach seiner Angabe den Hochofen ausschliesslich mit der dort vorkommenden Braunkohle in Gang zu erhalten und so günstigere Resultate zu erzielen, als er in seinem Versuche in Zeltweg erreicht hatte. Es würde alsdann kaum nöthig sein, nachzuweisen, dass mit einem Brennmaterial, welches sich in dem Hochofenbetrieb gut bewährt hat, der Betrieb eines Cupol-

ofens viel eher noch zu führen ist, da in dem letzteren der Reductionsprocess wegfällt und nur eine geringe Schlackenbildung erforderlich ist. Obgleich das Verkoken der rohen Braunkohle unter hohem Druck, mit oder ohne überhitztem Dampf, das Auseinanderfallen der einzelnen Stücke bis zu einem gewissen Grade verhindert, so gewinnt es doch den Anschein, als ob die grösseren Kosten einer derartigen Verwendung nicht durch eine bessere Leistung aufgewogen würden; es ist deshalb die Methode, welche in Judenburg, Köflach und Vordernberg versucht wurde, aufgegeben worden. Die Thatsache, dass ein guter Koks durch die Mischung von sehr armen mit reicheren Kohlen erzielt wird, ist in Creuzot festgestellt worden, wo ungefähr gleiche Theile beider Sorten im Koksofen gemischt wurden.

Eingehend bespricht die Verwendung der Braunkohlen im Hochofen F. Friderici[1]). In den letzten 5 Jahren wurden bei dem Hochofen Nr. 2 in Vordernberg mit geringen Unterbrechungen Versuche durchgeführt die Braunkohlen aus dem Köflacher Reviere beim Hochofenprocess zu verwenden. Diese Versuche ergaben in Anbetracht der vorhandenen Betriebsmittel günstige Resultate, welche, obgleich nicht von der Art, um die Zweifel an der Verwendbarkeit der Braunkohlen ohne gleichzeitige Mitverwendung von Holzkohlen oder Koks zu heben, dennoch zu dem Schlusse führen, dass eine theilweise Verwendung der Braunkohlen im Hochofen bei entsprechenden Betriebseinrichtungen mit Vortheil gegenüber einem Betrieb mit Holzkohlen oder Koks allein, bei den Verhältnissen, unter welchen die Hochöfen der Alpenländer arbeiten, durchführbar sei. Von den besprochenen 2 Hochöfen hat der ältere Hochofen Nr. 2 einen massiven, viereckigen Ofenstock; die Höhe vom Boden bis zur Gicht beträgt 10,82 Meter, der Durchmesser des Bodens 1,42 Meter, der Durchmesser des Kernschachtes unter dem Gichtcylinder 1,57 Meter, der Durchmesser des Kohlsackes 2,4 Meter, der Durchmesser der Gicht 0,8 Meter, die Höhe des Kohlsackes über dem Boden 2,53 Meter und besteht der eigentliche Kohlsack aus einem cylindrischen Schachttheil in der Höhe von 1,1 Meter. Der Boden ist aus Masse gestampft, welche aus 10 Th. Magnesit und 1 Th. Thon besteht. Das Gestell ist aus Serpentinstein, der Kernschacht aus Serpentinziegeln hergestellt. Die 4 Formen des Ofens liegen 0,45 Meter über dem Boden und sind eingelegt. Der Hochofen hat einen Kubikinhalt von 31,9 Kubikm. Die zugeführte Windmenge, nach v. Hauer's Tabellen berechnet, beträgt 23 Kubikm. in der Minute. Die Windpressung ist hierbei 70 Millim. Quecksilber; die Temperatur des Windes 300°. In 24 Stunden gehen 84 Gichten und besteht eine Gicht aus: 1,03 Kubikm. oder 132,1 Kilogrm. Holzkohle, 380 Kilogrm. Erz, 23,7 Kilogrm. Zuschlagschiefer. Der Ofen ist mit 29,5 dieser Gichten gefüllt; nach 7 Stunden treten die Erze vor die Formen und ergibt sich hieraus ein

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 2, 19, 31, 44 und *56.

Vorrollen der Erze von 16,9 Proc. Die durchschnittliche Tagesproduktion beträgt 15 Tonnen feinstrahliges Puddelroheisen. Zur Erzeugung von 100 Kilogrm. Roheisen sind 270 Kilogrm. rohe Erze erforderlich und bestehen diese aus 75 Proc. Stuferze und 25 Proc. Kleinerze. Die Stuferze werden in Steinkohlenröstöfen geröstet und geben 139,5 Kilogrm. Roherz 100 Kilogrm. geröstete Stuferze, welches einem Röstverlust von 28,3 Proc. entspricht. Die zur Gichtung gelangenden Erze bestehen demnach aus: 145,19 Kilogrm. gerösteten Stuferzen und 67,50 Kilogrm. rohen Kleinerzen, zusammen 212,69 Kilogrm., welche 100 Kilogrm. Roheisen geben. Hieraus berechnet sich das Ausbringen aus Roherz mit 37 Proc., aus dem Gichtungserz mit 47,01 Proc. Ferner sind zur Erzeugung von 100 Kilogrm. Roheisen erforderlich: 0,575 Kubikm. oder 74 Kilogrm. Holzkohle, 13,9 Kilogrm. Zuschlag. Auf 100 Kilogrm. des erzeugten Roheisens entfallen 64,38 Kilogrm. Schlacke.

Die Gicht des 1873 erbauten Ofens Nr. 3 ist mit einem Gichtapparat mit Doppelschluss versehen, und wirkt in der Art, dass bei der Gichtung, bei welcher der innere Schluss sich öffnet und die Schmelzmaterialien in den Ofen hinabsinken, der äussere die Gicht verschliesst, und wenn der innere Verschluss gehoben wird und den Ofen verschliesst, so öffnet sich der äussere Verschluss zur Aufnahme der Schmelzmaterialien. Die Höhe des Ofens beträgt 16,2 Meter, der Durchmesser des Kohlsackes 3,788 Meter, des Bodens 1,88 Meter und der Gicht 2,21 Meter. Der Kohlsack liegt 5,4 Meter über dem Boden. Der Boden ist gleich wie bei Ofen Nr. 2 aus Masse, das Gestell aus Bendorfer Chamotteziegeln, der Schacht aus Blanskoer Thonziegeln hergestellt. Der Ofen hat einen Kubikinhalt von 104,7 Kubikm. Derselbe ist mit 4 Formen von je 60 Millim. innere Lichte, welche 0,5 Meter über dem Boden liegen, versehen. Die Formen sind vollkommen gleichmässig an dem Umfange vertheilt. Die zugeführte Windmenge berechnet sich mit 47,5 Kubikm. in der Minute. Die Pressung des Windes ist 210 Millim. Quecksilber, die Temperatur 450°. In 24 Stunden gehen 84 Gichten und besteht eine Gicht aus 2,25 Kubikm. oder 290 Kilogrm. Holzkohle, 900 Kilogrm. Erz, 65,32 Kilogrm. Zuschlagschiefer. Der Ofen ist mit 50 Gichten gefüllt; die Erze treten nach 10 Stunden vor die Formen, welches einem Vorrollen von 30 Proc. gleichkommt. Die Tagesproduktion dieses Ofens betrug bis 40 Tonnen feinstrahliges Puddelroheisen. Die folgenden Berechnungen wurden bei einer Tagesproduktion von 38,5 Tonnen Roheisen vorgenommen. Zur Erzeugung von 100 Kilogrm. Roheisen sind, da beide Oefen die gleichen Erze verschmelzen, auch hier 270 Kilogrm. Roherz erforderlich, welche ebenfalls aus 75 Proc. Stuferz und 25 Proc. Kleinerz bestehen. Die Stuferze werden in Gasröstöfen mit Hochofengasen geröstet und erleiden einen durchschnittlichen Röstverlust von 29 Proc. Die Kleinerze werden ebenfalls in einem Röstofen mit zwei schiefen Ebenen bei Steinkohlenfeuerung geröstet und erleiden einen Röstverlust von 23 Proc. Die zur Gichtung gelangenden Erze bestehen demnach aus 143,96 Kilogrm. geröstetem Stuferz, 51,97 Kilogrm. ge-

tetem Kleinerz; zusammen 195,93 Kilogrm. mit einem Ausbringen ı 51,04 Proc. Ferner sind zu 100 Kilogrm. Roheisen erforderlich: 1898 Kubikm. oder 63 Kilogrm. Holzkohle und 14,2 Kilogrm. Zu-ılag; für 100 Kilogrm. Roheisen entfallen 65,34 Kilogrm. Schlacke.

Beide Oefen verschmelzen die gleichen Erze und ist die Zusammen-tzung der Stuferze im rohen unverwitterten Zustande:

$FeCO_3$	76,65	mit 37 Proc. Fe
$MnCO_3$	2,18	
$CaCO_3$	16,95	
$MgCO_3$	1,09	
SiO_2	3,13	
	100,00	

Die rohen Kleinerze:

Fe_2O_3	39,09
FeO	21,48
CO_2	18,48
Al_2O_3	2,96
CaO	7,32
Mn_3O_4	4,76
MgO	1,03
SiO_2	4,88
	100,00

Der verwendete Zuschlag ist bei beiden Oefen derselbe und be-eht aus:

Kieselsäure	78,38	
Thonerde	13,99	
Kalk	0,53	
Eisenoxyd	3,90	mit 2,73 Fe
Wasser	3,20	
	100,00	

Beide Oefen verwenden Holzkohle, deren Zusammensetzung ange-ommen wird zu

Kohlenstoff	85,10
Asche	2,00
Gase	5,90
Wasser	7,00
	100,00

Die Gase zu:

Kohlensäure	3,26	mit 0,89 Kohlenstoff
Kohlenoxyd	1,36	„ 0,58
Methan	0,70	„ 0,52
Wasserstoff	0,07	
Stickstoff	0,51	
	5,90	1,99

Die Zusammensetzung der zur Gichtung gelangenden 141,59 Kilo-m. gerösteten Stuferze und 67,5 Kilogrm. rohen Kleinerze ergibt :h zu

Fe_2O_3 . . .	54,93 mit	38,45 Fe und	16,48 Sauerstoff
FeO	8,48 „	6,59 „	1,89
CaO	9,58		
Mn_3O_4 . . .	4,97 „	3,58 Mn „	1,39
Al_2O_3	3,00		
MgO	1,83		
SiO_2	4,92		
Wasser (H_2O) .	4,48		
CO_2	7,81 „	2,13 C „	5,58
	100,00		

enthält daher für 100 Kilogrm. Roheisen an CO_2 16,64 Kilogrm. Aus dieser Analyse die Zusammensetzung der rohen Erze berechnet, würden dieselben enthalten:

$FeCO_3$ (bez. *FeO,CO₂*) . . .	73,86
Al_2O_3	2,24
$CaCO_3$ (*CaO,CO₂*)	11,44
$MnCO_3$ (*MnO,CO₂*)	5,59
$MgCO_3$ (*MgO,CO₂*)	3,19
SiO_2	3,68
	100,00

Die Analyse der bei Ofen Nr. 3 zur Gichtung gelangenden 143,96 Kilogrm. gerösteten Stuferze und 51,97 Kilogrm. gerösteten Kleinerze mit einem Ausbringen von 51,04 Proc. ergibt:

Fe_2O_3 . . .	63,94 Proc. mit	44,75 Fe und	19,19 Sauerstoff
FeO	5,30	„ 4,12 „	1,18
		44,87	20,37
CaO	9,87		
Mn_3O_4 . . .	5,30		
Al_2O_3 . . .	3,76		
MgO . . .	2,46		
SiO_2 . . .	5,30		
CO_2	4,07		
	100,00		

für 100 Kilogrm. Roheisen entfallen 7,96 Kilogrm. CO_2. Aus dieser Analyse die Zusammensetzung der rohen Erze berechnet, enthalten dieselben:

$FeCO_3$	72,79
Al_2O_3	2,46
$CaCO_3$	12,30
$MnCO_3$	5,45
$MgCO_3$	3,35
SiO_2	3,65
	100,00

Die Analyse der bei Ofen Nr. 2 (I) und 3 (II) erzeugten Flossen ergibt:

	I	II
Kohlenstoff	3,122	3,146
Silicium	0,152	0,166
Mangan	2,220	2,387
Eisen	94,506	94,301
	100,000	100,000

Zur Erzeugung von 100 Kilogrm. Roheisen waren in Hochofen Nr. 2 212,69 Kilogrm. Gichtungserz erforderlich. Die Zusammensetzung dieser Gichtungserze nach den früher angeführten Analysen ist:

Fe_2O_3 . . .	116,82	mit 81,77 Fe	35,05 Kilogrm. Sauerstoff
FeO . . .	18,04	„ 14,03	4,01 „
SiO_2 . . .	10,46	95,80	39,06 „
Al_2O_3 . . .	6,38		
CaO . . .	20,37		
MgO . . .	3,89		
Mn_3O_4 . .	10,57	7,62 Mn	2,95 Kilogrm.
CO_2 . . .	16,64	4,54 C	12,10 „
H_2O (bez. *HO*)	9,52		
	212,69		

ferner 13,9 Kilogrm. Zuschlag:

SiO_2	10,90	
Al_2O_3	1,95	
CaO	0,07	
Fe_2O_3	0,54	mit 0,38 Eisen
H_2O	0,44	
	13,90 Kilogrm.	

Aus diesem Beschickungsmaterial werden reducirt:

Fe_2O_3 . . .	116,82	mit 81,77	Fe und	35,05 Sauerstoff
FeO . . .	16,38	„ 12,74	„ „	3,64
Mn_3O_4 . . .	3,08	„ 2,22	Mn „	0,86
SiO_2 . . .	0,33	„ 0,152	Si „	0,18

Verschlackt werden:

	FeO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
Aus dem Erz . .	1,66	7,07	10,13	6,38	20,37	3,89
Aus dem Zusatz	0,48	—	10,90	1,95	0,07	—
Zusammen . .	2,14	7,07	21,03	8,33	20,44	3,89

d. h. 62,9 Kilogrm., aus der Asche der Holzkohle 1,48, zusammen 64,38 Kilogrm. Schlacke. Die Gichtgase bei einem Ofengang, bei welchem Roheisen von der angeführten Zusammensetzung erblasen wird, enthalten:

Kohlensäure . .	22,37	mit 6,10	Kilogrm. Kohlenstoff
Kohlenoxyd . .	23,84	„ 10,22	„ „
Methan (CH_4) . .	0,37	„ 0,28	„ „
Wasserstoff . .	0,09		
Stickstoff . . .	53,33		
	100,00	mit 16,60	Kilogrm. Kohlenstoff

In den Gichtgasen [1]) ist ausser dem Kohlenstoff der Holzkohle und deren Gasen auch noch jener enthalten, welcher aus der CO_2 der Erze

1) Als Verbrennungswärme des Kohlenstoffes zu Kohlensäure werden 8080, zu Kohlenoxyd 2473, des Kohlenoxyds zu Kohlensäure 2403, des Wasserstoffes zu Wasserdampf 29 638 W.-E., des Siliciums 7830, des Eisen und Mangans zu 4225 W.-E., als Zerlegungswärme von 1 Kilogrm. $CaCO_3$ 110,376 W.-E., als Schmelzwärme des Eisens 265, der Schlacke 434 W.-E. angenommen.

stammt. Die Erze enthielten 16,64 Kilogrm. CO_2, welche aus 4,54 Kilogrm. Kohlenstoff und 12,10 Kilogrm. Sauerstoff bestehen. Die zur Erzeugung von 100 Kilogrm. Roheisen erforderlichen 74 Kilogrm. Holzkohle geben 62,97 Kilogrm., deren Gase 1,47 Kilogrm., die Beschickung 4,54, zusammen 68,98 Kilogrm. Kohlenstoff. Von dieser Kohlenstoffmenge ist jene in Abzug zu bringen, welche in das erzeugte Roheisen übergeht, somit 68,98 — 3,122 = 65,858 Kilogrm. Hieraus berechnet sich die Menge der Gichtgase mit 396,73 und bestehen diese aus:

Kohlensäure . .	88,76	mit 24,22 C,	64,54 O,	
Kohlenoxyd . .	94,58	„ 40,54	64,04	
Methan	1,46	„ 1,09	—	0,37 H
Wasserstoff . . .	0,35	. . . .	. .	0,35
Stickstoff . . .	211,58	. . . .	. .	—
Summe	396,73	mit 65,85 C,	118,58 O,	0,72 H

Der Sauerstoff stammt aus den Erzen, in welchen er gebunden ist: an Eisen, welches reducirt wird	39,69	Kilogrm.
Mangan	0,86	„
Kiesel	0,18	„
Kohlenstoff in der Kohlensäure der Erze	12,10	„
Aus der Reduction von Mn_3O_4, welches, in die Schlacke übergehend, in MnO verwandelt wird	0,42	„
Aus der Reduction des Fe_2O_3 des Zusatzes, welches, in die Schlacke übergehend, in FeO verwandelt wird	0,06	„
Aus den Gasen der Holzkohle von CO_2 und CO gebunden . .	2,32	„
Aus der Feuchtigkeit der Luft	1,28	„
	56,91	Kilogrm.

Der Wasserstoff kommt aus den Gasen der Holzkohle . . .	0,05
an CH_4 gebunden	0,14
aus der Feuchtigkeit der Luft	0,16
	0,35

Wie angeführt, wurden dem Ofen 23 Kubikm. Wind in der Minute zugeführt. Der Ofen producirte täglich 15 Tonnen Roheisen, es waren mithin, um 100 Kilogrm. Roheisen zu produciren, 9,6 Minuten Zeit erforderlich, oder für 100 Kilogrm. Roheisen 220,8 Kubikm. Luft, welche wiegen und bestehen aus:

Stickstoff . .	218,28	oder	218,28	Kilogrm.	Stickstoff
Sauerstoff . .	65,83	„	67,27	„	Sauerstoff
Wasser . . .	1,60	„	0,16	„	Wasserstoff
	285,71	oder	288,71	Kilogrm.	

Die zugeführte Windmenge, verglichen mit der aus den Gasen berechneten Windmenge, ergibt eine Differenz von 7,9 Proc.

In den Gichtgasen sind 24,22 Kilogrm. Kohlenstoff in der Kohlensäure enthalten; es verbrannten somit nach Abzug der 0,66 Kilogrm. aus den Gasen der Holzkohle und 4,54 Kilogrm. aus der Beschickung 19,02 Kilogrm., entsp. 153681,6 W.-E. Die Gase enthalten 94,58 Kohlenoxyd, es verbrannten daher 40,54 Kilogrm. Kohlenstoff, nach Abzug von 0,43 Kilogrm. in den Gasen der Holzkohle 40,11 Kilogrm., entspr. 99192,03 W.-E.

Weiters wurde dem Ofen durch den erhitzten Wind an Wärme zugeführt: für 100 Kilogrm. Roheisen waren erforderlich:

Stickstoff . . .	218,28	Kilogrm.
Sauerstoff . . .	65,83	"
Wasser	1,60	"
	285,71	Kilogrm.

Daher: (218,28 × 0,2440 + 65,83 × 0,2182 + 1,60 × 0,475) = 68,38 × 300 = 20514. Daher Summe der entwickelten Wärme = 273387,63 W.-E.

Verwendet wurden dagegen:

Zum Schmelzen des Roheisens	26500,00 W.-E.	=	9,06 Proc.
" " der Schlacke	27940,92	=	10,22
" Austreiben der CO_2	4176,64	=	1,52
" Verdunsten des Wassers	9523,06	=	3,48
Zur Reduction der Metalle	177492,25	=	65,65
" " des Siliciums	1190,16	=	0,43
Durch die Gichtgase weggeführt	16476,52	=	6,03
" Kühlwasser weggeführt	748,80	=	0,27
" die Bodenkühlung weggeführt . .	224,43	=	0,01
" die Wärmeausstrahlung	9114,85	=	3,33
	273387,63 W.-E.	=	100,00 Proc.

Die Gichtgase kommen nur im abgekühlten Zustande in Verwendung und gibt:

Kohlenoxyd . . .	94,58 × 2403	=	227275,72 W.-E.
Methan	1,46 × 3510	=	5124,60
Wasserstoff . . .	0,35 × 29638	=	10373,30
	Zusammen		242773,62 W.-E.

bei vollständiger Verbrennung, zu welcher an Sauerstoff erforderlich wäre für:

Kohlenoxyd . . .	54,04	Kilogrm.
Methan	4,53	
Wasserstoff . . .	2,80	
Zusammen	61,37	Kilogrm.

welcher in 265,67 Kilogrm. Luft enthalten ist. Die Verbrennung der Gase wurde theils zur Winderhitzung, theils zur Dampferzeugung verwendet. Die von 1 Kilogrm. Holzkohle entwickelte Wärmemenge berechnet sich: durch die Verbrennung von Kohlenstoff im Ofen mit 252873,63 W.-E. und ausserhalb des Ofens 227275,72 W.-E. zusammen 480149,37 W.-E. Zu 100 Kilogrm. Roheisen waren 74 Kilogrm. Holzkohle erforderlich, daher entwickelte jedes Kilogrm. Holzkohle 6487,64 W.-E. Eine Prüfung der Richtigkeit dieser Berechnung ergibt sich, wenn man jene Wärme berechnet, welche der in den Hochofen gebrachte Kohlenstoff entwickelte. Dieser setzt sich zusammen aus dem Kohlenstoff der Holzkohle mit 62,97 Kilogrm. — 3,122, an das Roheisen gebunden = 59,848. Da der Kohlenstoff aus der CO_2 der Beschickung und den Gasen der Holzkohlen als durchlaufende Posten hierbei nicht zu berücksichtigen sind, so kommt zur Berechnung

$59{,}84 . 8080 = \frac{483\,507{,}20}{74} = 6533{,}88$ W.-E. Der in den Ofen gebrachte Kohlenstoff entwickelte aber in Wirklichkeit nur 6488.64 W.-E., daher weniger nur um 45,21 W.-E. oder 0,69 Proc.

Die in entsprechender Weise für den Ofen Nr. 3 durchgeführte Berechnung ergab als entwickelte Wärme:

Durch unvollständige Verbrennung der Holzkohle im Ofen	229 534,45 W.-E.
Durch den heissen Wind	24 759,00
Durch die heissen Erze [1])	6 585,75
Summe	260 879,20 W.-E.

Dagegen wurde an Wärme verbraucht:

Durch das abfliessende Roheisen	10,09 Proc.	26 500,00 W.-E.
Durch die Schlacke	10,80	28 357,56
Kohlensäure-Austreibung	0,76	1 997,96
Wasser-Austreibung	1,12	2 956,30
Durch Reduction der Metalle	65,36	171 450,50
Durch Reduction des Siliciums	0,47	1 299,78
Durch die Gichtgase aus dem Ofen geführt .	7,02	17 700,80
Durch das Kühlwasser	0,28	739,80
Durch die Luftkühlung	0,28	739,59
Durch die Ausstrahlung	3,82	9 136,91
	100,00 Proc.	260 879,20 W.-E.

Die abziehenden Gase enthalten noch folgende Brennwerthe:

Kohlenoxyd . . .	73,56 × 2403	176 764,68 W.-E.
Methan	1,02 × 3510	3 580,20
Wasserstoff . . .	0,29 × 29638	8 595,02
		188 939,90 W.-E.

und ist hierzu bei vollständiger Verbrennung 48,46 Kilogrm. Sauerstoff erforderlich, welcher in 205,86 Kilogrm. Luft enthalten ist. Die Verbrennung der Gase wurde auch bei diesem Ofen theils zum Erhitzen des Windes, theils zum Heizen der Dampfkessel und der Erze verwendet. Die von 1 Kilogrm. Holzkohle entwickelte Wärmemenge berechnet sich wie folgt:

Durch Verbrennung von Kohlenstoff im Ofen auf	229 534,53 W.-E.
Ausserhalb des Ofens	176 764,68
	406 299,21 W.-E.

Zu 100 Kilogrm. Roheisen waren erforderlich 63 Kilogrm. Holzkohle, daher entwickelte jedes Kilogrm. derselben 406 299,21 : 63 = 6449,19 W.-E. Die von jedem Kilogrm. Holzkohle bei Ofen Nr. 2 entwickelte Wärme betrug 6448,64 W.-E., beim Ofen Nr. 3 6449,19 W.-E., somit im Durchschnitt 6468,91 W.-E. In der nachfolgenden Tabelle sind die Unterschiede der Wärmemengen ersichtlich, welche in

1) Von den im erhitzten Zustande aus den Gasröstöfen zur Gicht kommenden Erze wurden gegichtet 143,96 Kilogrm. geröstete Stuferze, welche mit einer Temperatur von 200° zur Gichtung gelangten. Die gleichzeitig zur Gichtung kommenden Kleinerze mit 51,97 haben noch eine Temperatur von 150°.

den beiden Hochöfen von 1 Kilogrm. Holzkohle durch unvollständige Verbrennung im Hochofen einerseits und andererseits durch Verbrennung ausserhalb desselben ausgingen.

	Durch unvollständige Verbrennung im Ofen		Durch vollständige Verbrennung ausserhalb desselben	
	W.-E. für 100 Kilogrm. Roheisen dividirt durch den Kohlenverbrauch	W.-E.	W.-E. für 100 Kilogrm. Roheisen dividirt durch den Kohlenverbrauch	W.-E.
Ofen Nr. 3	229 584,45 : 63 =	3643,40	176 764,68 : 63 =	2805,79
Ofen Nr. 2	252 873,63 : 74 =	3417,21	227 275,72 : 74 =	3079,29
	Differenz:	226,19	Differenz:	273,50

Die Differenz von 226,19 W.-E. für 8 Kilogrm. Holzkohle, um welche die Verbrennung im Ofen Nr. 3 vollständiger vor sich geht, ergibt, auf 100 Kilogrm. Roheisen überrechnet, da die Differenz im Kohlenverbrauche der beiden Oefen gleich 11 Kilogrm. Holzkohle ist, 11 $\times$ 226,19 = 2488,9 W.-E. Um diese vollzieht sich die Reduction der Erze im Ofen Nr. 3 mehr durch Kohlenoxyd als bei Ofen Nr. 2, bei welch' letzterem die Reduction durch festen Kohlenstoff im gleichen Maasse grösser ist. Aus dem durch vollkommenere Verbrennung im Hochofen bei Ofen Nr. 3 für 100 Kilogrm. Roheisen mehr enthaltenen 2488,9 W.-E. ist zu entnehmen, dass die Ueberlegenheit des grösseren Ofens rücksichtlich des Kohlenverbrauches weniger in den Dimensionen, dem Profil, sondern mehr in den besseren Betriebseinrichtungen, d. i. dem höher erhitzten und gepressten Winde, der Gichtung nur gerösteter Erze, der besseren Röstung derselben, und daher höheren Ausbringen gelegen ist.

Der Betrieb der beiden Hochöfen führt noch zu einem bemerkenswerthen Umstand, welchem bei einem beabsichtigten Betrieb mit theilweiser Verwendung von Braunkohlen Rechnung zu tragen ist. Der kleinere Ofen zeigt sich beim Betriebe mit Holzkohlen gegen löschige, kleine und mässig feuchte Kohle viel weniger empfindlich, als der grössere Ofen. Ofen Nr. 3 ist in einem gleichmässigen Gange nicht zu erhalten, wenn nicht die den Holzkohlen beigefügte Lösche vor der Gichtung entfernt wird. Werden kleine löschige Kohlen gegichtet, so steigt die Gegenspannung im Hochofen in einer Weise, welche jedes weitere gleichmässige Niedergehen der Gichten verhindert. Schmelzversuche mit einem grösseren Zusatz von Buchenkohle, deren Aggregatzustand verkohlten Braunkohlen am ähnlichsten ist, haben gezeigt, dass bei diesen die angeführte Erscheinung, wie bei der Gichtung löschiger Kohle, nur in noch stärkerem Maasse zum Ausdruck kommt. Die geringe Empfindlichkeit des kleineren Ofens bei der Gichtung von Holzkohlen von geringerer Stückgrösse war die Veranlassung, denselben zu den Schmelz-

versuchen mit Braunkohlen zu bestimmen. Die Versuche begannen mit der Gichtung von rohen Braunkohlen, bei welchen der Ofen früher einmal erstickt und ausgeräumt werden musste. Diese neuerlichen Versuche hätten, wenn sie nicht bei Zeiten inne gehalten worden wären, ebenfalls zu keinem anderen Ende geführt, denn die Abkühlung des kleinen Ofens nahm zusehends überhand. Es blieb daher nichts übrig, wenn nicht im Vorhinein auf weitere Versuche, die Braunkohle im Hochofen zu verwenden, verzichtet werden sollte, dieselbe einer Vorbereitung zu unterziehen. Die aus dem Köflacher Reviere zu den Schmelzversuchen verwendete Braunkohle, Lignit mit sogenannter Holzstruktur, enthält durchschnittlich:

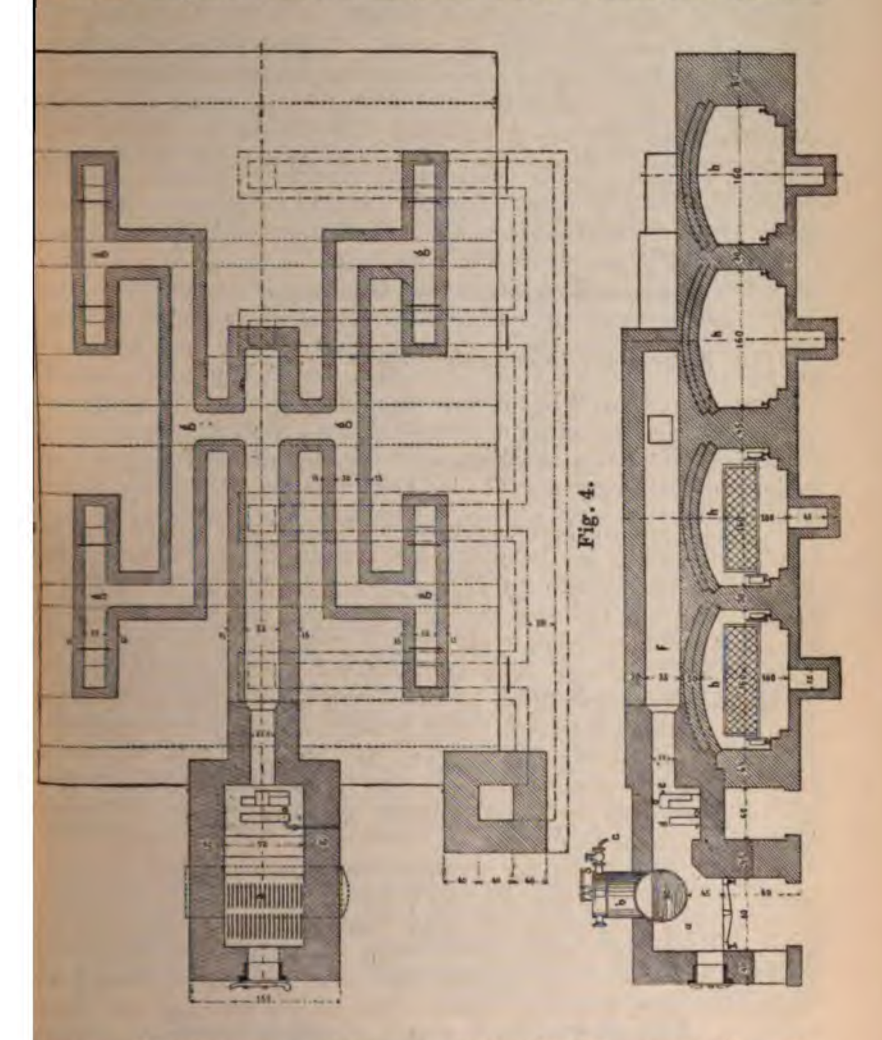
Kohlenstoff	41,80
Asche	3,34
Wasser	26,00
Austreibbare Gase und Theerverbindungen	28,86
	100,00

Die Asche dieser Braunkohle enthält:

SiO_2	11,38
Fe_2O_3	18,53
Al_2O_3	15,11
CaO und MgO	52,19
	100,00

Bei den ersten Schmelzversuchen mit Braunkohlen bestand die Vorbereitung derselben zur Gichtung nur in der möglichsten Entfernung des Wassers aus denselben. Zu diesem Zwecke wurden die rohen Braunkohlen in 2 grosse Cylinder aus Kesselblech gebracht und durch diese mit Lignit gefüllten Cylinder ein auf 70° erhitzter Windstrom geleitet. Nach 13 bis 14 Stunden derartiger Trocknung hatte sich der Wassergehalt des Lignites um 20 bis 22 Proc. vermindert. Der noch vorhandene Wassergehalt entsprach mithin annähernd jenem, welchen für gewöhnlich die Holzkohle noch inne hat. Die Versuche, diese Darrkohlen im Hochofen zu verwenden, begannen am 1. December 1875 und waren die Betriebsresultate der nächsten Monate, während welcher die Versuche ununterbrochen fortgesetzt wurden, durchaus nicht befriedigend. Der durchschnittliche Zusatz zur gewöhnlichen Holzkohlengicht an Darrkohlen betrug 11 Kilogrm. für 100 Kilogrm. Roheisen. Der Aufwand an Holzkohlen verminderte sich durch diesen Zusatz nur sehr wenig und nur bei verminderter Zuführung an Wind machte sich eine Ersparung an Brennstoff bemerklich, welche aber auch nicht auf Rechnung der Darrkohle gebracht werden konnte. Da die zur Darrung der Braunkohlen verwendeten Apparate sich als unbrauchbar erwiesen, so wurde ein Verkohlungsofen nach Barff eingerichtet, über dessen Herd *a* (Fig. 3 und 4) sich ein kleiner Dampfkessel *b* von 1,5 Quadratm. Heizfläche und 8 Atm. Ueberdruck befindet, welcher mit einem Dampfdom versehen ist, an dessen höchstem Punkte eine kleine Dampfleitung *c* von 25 Millim. Durchmesser zu den vor dem Rost befindlichen zwei guss-

eisernen Platten *d d* führt, in welchen Röhren in Schlangenwindungen eingegossen sind. Diese beiden Platten sind mittels eines kurzen Rohrstückes miteinander verbunden. An der oberen Seite der vom Feuer entfernter liegenden Platte befindet sich eine kleine Düse *e* von 3 Millim.



innerem Durchmesser, welche genau in die Mitte des vor ihr liegenden Kanales *f* gerichtet ist. Durch den auf den Rost ausgebreiteten Brennstoff, statt dessen in letzterer Zeit die in einem Generator aus Kohlenlösche erzeugten Gase benutzt wurden, wird in dem kleinen Kes[illegible] Dampf von der angegebenen Spannung erzeugt. Der [illegible]ircu

in den beiden beschriebenen Platten, tritt durch die kleine Düse aus, saugt die auf dem Rost entwickelten Verbrennungsprodukte an und treibt dieselben durch die aus der Zeichnung ersichtlichen Kanäle *g* in die vier nebeneinanderliegenden Kammern *h*. Jede dieser Kammern enthält 3 Hunde, deren jeder mit 1 Tonne Rohkohle in 4 Körben aus Eisendraht beladen ist. Ein Theil der von dem Dampf hergeführten und demselben innewohnenden Wärme wird nun in die zuletzt mit Rohkohlen beschickte Kammer geleitet und hierdurch das Wasser aus den Braunkohlen ausgetrieben. Die in den nächsten Kammern befindlichen Braunkohlen, welche diesen Process bereits durchgemacht haben, erhalten den grössten Theil der vorhin bezeichneten zugeführten Wärme und wird besonders in jener Kammer, welche am ehesten zur Entleerung bestimmt ist, die Temperatur am höchsten, auf etwa 300° gesteigert. Das Herausziehen der Kohle aus diesen Kammern geschieht in der Art, dass vor der zu entleerenden Kammer ein auf Grubenschienen gehender sogenannter Kühlhund gestellt wird, welcher aus einem möglichst luftdicht aus dünnem Blech hergestellten Kasten mit einer Ein- und Ausfahrtsthüre besteht. Der Kühlhund ist so lang, dass er bequem die in einer Kammer enthaltenen 3 Lignithunde aufnehmen kann. Die fertig verkohlten Braunkohlen werden in diesen Kühlhund geschafft und die Fugen der Thüren mit Lehm möglichst dicht verschlossen. Der ganze Verkohlungsprocess dauert einschl. des Abkühlens der Braunkohle 15 bis 16 Stunden und können in diesen 4 Kammern bei vollem Betriebe täglich 18 Tonnen Rohkohle verkohlt werden. Die während der Verkohlung entweichenden Dämpfe werden mittels einer Reihe von Kühlapparaten condensirt und die Niederschläge grösstentheils in Form von Theer gewonnen, welcher immerhin einen erheblichen Theil der Kohlungskosten ersetzen kann. Das bei dieser Verkohlung fallende Produkt ist zum grössten Theile sehr zerreiblich und mürbe, nur die sogenannten verwedelten knorrigen Lignite werden fester und ähneln in ihrem äusseren Aussehen gut gekohlter Buchenkohle. Von dieser letzteren Kohlensorte sind jedoch in den gesammten verkohlten Braunkohlen kaum 12 Proc. enthalten. Das Ausbringen aus der Rohkohle an verkohlter Braunkohle schwankt zwischen 45 bis 48 Proc. mit 80,5 Proc. Kohlenstoff und 7,1 Proc. Asche.

Der mit einem Zusatz von verkohlten Braunkohlen betriebene Hochofen Nr. 2 ergab im ersten Semester 1880 folgende Resultate: Er producirte 2575 Tonnen Flossen, zu welchen Erze von der angeführten Zusammensetzung und Ausbringen verschmolzen wurden. Zur Erzeugung dieses Roheisens waren erforderlich:

weiche Holzkohle	1685,92 Tonnen
verkohlte Braunkohle	289,43
Zusammen	1975,35 Tonnen

für 100 Kilogrm. Roheisen, daher bei einer durchschnittlichen Tagesproduktion von 14 Tonnen in 182 Betriebstagen 65,4 Kilogrm. Holzkohle und 11,24 Kilogrm. verkohlte Braunkohle, zusammen 76,64 Kilo-

grm. Vergleicht man dieses Resultat mit den früher geschilderten Betriebsverhältnissen, bei welchen zu 100 Kilogrm. Roheisen 74 Kilogrm. Holzkohlen erforderlich waren, so haben die 11,24 Kilogrm. abgeflammten Braunkohlen 8,6 Kilogrm. Holzkohlen ersetzt. Das erzeugte Roheisen war der Qualität nach vollkommen gleich dem Roheisen, welches mit Holzkohlen allein erzeugt wurde. Die Tagesproduktion sank dagegen durchschnittlich um täglich 1 Tonne. Der Ofengang war ebenso regelmässig wie beim Betriebe mit Holzkohlen allein. Die Windführung blieb dieselbe wie für die Holzkohlen. Der Zuschlag wurde nur wenig, der angeführten Aschenanalyse der Asche der Braunkohlen gemäss, geändert. Der angewendete Ersatz von 11,24 Kilogrm. verkohlter Braunkohle für 8,6 Kilogrm. Holzkohle für 100 Kilogrm. Roheisen mag gering erscheinen, derselbe konnte jedoch nach den vorhandenen Verkohlungseinrichtungen für die Braunkohlen nicht beliebig gesteigert werden. Es wurden aber durch längere Zeit Versuche gemacht, die Anwendung der Braunkohlen bis nahe 40 Proc. der früher angewendeten Holzkohle zu steigern, aber auch bei diesem grösseren Ersatz der Holzkohle erlitt der Ofengang keine wesentliche Aenderung, nur verminderte sich die Tagesproduktion bei dem erwähnten Zusatz auf täglich 11 Tonnen.

Die Braunkohlen aus dem Köflacher Reviere verlieren durch Erhitzen bis zu einer Temperatur von etwa 300° nahezu 50 Proc. ihres ursprünglichen Volumens. Diese Volumenverminderung entsteht sowohl in Folge ihres Gehaltes an hygroskopischem Wasser, als auch durch das gasförmige Entweichen anderer Bestandtheile. Die Folge dieser bedeutenden Volumenverminderung ist, dass die Verbindung der einzelnen Theile der Braunkohle durch die ungleiche Schwindung derselben gelockert, ja bei den weniger verwedelten Stücken fast aufgehoben wird und die Braunkohlen nach Maassgabe des stattgefundenen Schwindens zerfallen. Bei der Verkohlung der Braunkohlen wurden verschiedene Versuche durchgeführt, diesem Zerfallen zu begegnen, und bestanden diese zunächst darin, die Braunkohlen beim Beginne der Verkohlung einer geringen Anfangstemperatur von 30 bis 40° auszusetzen und erst nach einem längeren Zeitraum die Temperatur im Verkohlungsofen allmählich auf 100° und später auf 200° und darüber zu steigern. Es wurde auch das Gegentheil versucht, die rohe Braunkohle sofort jener Temperatur ausgesetzt, welche annähernd an der Gicht eines Hochofens vorhanden ist, mit gleichzeitiger Anwendung des höchsten erreichbaren Druckes im Verkohlungsofen. Das Produkt blieb unter allen Umständen das nämliche, die beschriebene Qualität immer dieselbe. Aus diesem Verhalten der Braunkohlen ergibt sich der Schluss, dass rohe Braunkohlen, im Hochofen gegichtet, sich ebenfalls nicht anders verhalten werden. Es muss mithin auch vollkommen gleich sein, ob rohe Braunkohle in sehr grossen oder kleineren Stücken, etwa in solchen, in welchen Holzkohle zur Gichtung kommt, gegichtet wird. Zu dem beschriebenen Zerfallen der Braunkohlen durch das Erhitzen tritt noch eine weitere Theilung der kleinen, wenn auch festen Blätter und Fas[illegible] der [illegible]

ginnenden Verbrennung derselben. Ist die Verkohlung der Braunkohle, sei es im Hochofen oder durch irgend eine Verkohlungsanstalt, vollendet und schreitet die Erhitzung der Braunkohlen so weit vor, dass die dünnsten und feinsten der kleinen Braunkohlentheilchen in Glut kommen, so springen dieselben aus der entgegengesetzten Ursache, welche früher die Lockerung der grösseren Stücke herbeiführte, ab, hierbei sich nochmals theilend. Ist nun in dem geschilderten Zerfallen der Braunkohle und der hierdurch herbeigeführten zu dichten Lagerung der Schmelzsäule im Hochofen jene Schwierigkeit gelegen, welche einer ausgibigen Verwendung der Braunkohlen zum Schmelzen der Erze hinderlich ist, und tritt diese Schwierigkeit ein, gleichviel, ob rohe oder verkohlte Braunkohlen verwendet werden, so ist es unzweifelhaft richtig, dass die Anwendung von verkohlter Braunkohle eine ausgibigere Verwendung im Hochofen zulässt, indem nach der Verkohlung ein Sortiren des erhaltenen Produktes stattfinden und je nach der Ofenconstruktion durch die Mischung mit einem anderen Brennstoff eine entsprechende Korngrösse herbeigeführt werden kann, welche eine zu dichte Lagerung der Schmelzsäule im Hochofen verhindert.

Die Richtigkeit der Annahme, dass verkohlte Braunkohlen sich in grösserer Menge im Hochofen verwenden lassen, als rohe Braunkohlen, lässt sich weiter aus der Korngrösse, in welche die Braunkohlen beim Erhitzen zerfallen, nachweisen. Braunkohlen, auf 250° erhitzt, zertheilen sich durchschnittlich in folgende Stückgrössen, und zwar: 4 Proc. über 8 Kubikcentim., 6 Proc. zwischen 5 und 8 Kubikcentim., 8 Proc. zwischen 2 und 5 Kubikcentim., 12 Proc. zwischen 1 und 2 Kubikcentim., 30 Proc. etwa 1 Kubikcentim. und 40 Proc. unter 1 Kubikcentimeter. Dieses Verhältniss stellt sich auch bei den älteren Braunkohlensorten Steiermarks mit Ausnahme einer Sorte nicht wesentlich anders. Braunkohlen von Murto in Italien, dann solche von den Gruben La Chapelle, Departement Dordogne, Frankreich, welche versuchsweise verkohlt wurden, lieferten überhaupt keine andere Stückgrösse als 1 Kubikcentim. Dieselben Stückgrössen werden sich unter allen Umständen auch aus roh gegichteten Braunkohlen im Hochofen ergeben. Ist nun auch wirklich eine Korngrösse von 1 Kubikcentim. im Hochofen noch verwendbar, so ist es doch nur in der Mischung mit einem anderen Brennstoff in einem Verhältniss möglich, welches eine zu dichte Lagerung der Schmelzsäule verhindert, und auch dann nur in einem nicht zu weiten und nicht zu hohen Ofen. Die Verwendung verkohlter statt roher Braunkohlen vermindert die Schwierigkeiten des Betriebes, vertheuert jedoch den Brennstoff einestheils durch die Kosten der Verkohlung, anderntheils durch den Brennwerth der bei der Verkohlung verloren gehenden Gase.

Der Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass, so lange das Roheisen in einem Hochofen erzeugt wird, es immer seine Schwierigkeiten haben wird, und zwar wegen der beim Erhitzen der Braunkohlen erhaltenen Korngrössen, einen grösseren Theil des zum Schmelzen der Erze erforderlichen Brennstoffes durch Braunkohlen und noch weniger

durch rohe Braunkohlen nachhaltig mit Vortheil zu ersetzen, ausgenommen es gelingt, die Rückstände der Braunkohle in hoher Temperatur in eine Art Koks zu verwandeln. Hohe und weite Oefen sind einer ausgibigen Verwendung der Braunkohlen nur hinderlich. Eine hohe Windpressung ist nothwendig und von den bereits angeführten Umständen abhängig; hoch erhitzter Wind ist ein Erforderniss zu jedem Versuche, Erze mit Braunkohle zu schmelzen.

Die Zusammensetzung und Temperatur der Hochofengase untersucht A. Jaumin[1]). Die Hauptresultate sind in folgender Tabelle (s. Seite 58) zusammengestellt:

Die Ursache dieser Verschiedenheiten in der Temperatur und der Zusammensetzung der Gase aus der mittleren und der seitlichen Ableitung erklärt Jaumin in folgender Weise: Beim Niedergehen der Beschickung sammelt der Koks sich aussen am Schacht an, und die Gase nehmen vorzugsweise den hier erleichterten Weg. Die Kohlensäure, welche festen Kohlenstoff in genügender Temperatur antrifft, verwandelt sich dabei theilweise in Kohlenoxyd: $CO_2 + C = 2\,CO$; aber dieser Vorgang erfordert Wärme, kühlt also ab. In der Mitte des Ofens liegt die Beschickung dichter, die Geschwindigkeit der Gase, und in Folge dessen deren Temperatur ist eine geringere, und sie können entweichen, ohne zersetzt zu werden. Die an den Schachtwänden stattfindende Einwirkung führt zu einem grösseren Kohlenstoffverbrauche. Eine Ausnahme hiervon machen die Resultate des Hochofens Nr. 1 von Monceau, und muss man deshalb annehmen, dass bei demselben der Kohlenstoffverlust an den Schachtwänden geringer ist. Der Gang dieses Ofens ist übrigens sehr gut, und sein Koksverbrauch ist oft niedriger als 1000 Kilogrm. bei der Verhüttung von Minette. Man kann annehmen, dass Hochöfen von sehr grossem Inhalt (über 350 Kubikm.), die eine für ihre Produktion verhältnissmässig grosse Schachtwandoberfläche haben, in viel grösserem Maasse Veranlassung zu der Reduktion der Kohlensäure durch festen Kohlenstoff geben. Nimmt man dazu die von Gruner angeführten Gründe, so kommt man zu dem Schluss, dass die grossen Hochöfen weniger vortheilhaft arbeiten, als die kleineren. Für Beschickungen mit geringerem Ausbringen sollte der Ofeninhalt grösser sein, als für eine reichere Beschickung. Wenn sich die Schächte der Hochöfen abnutzen, sich dort also Höhlungen bilden, welche sich vorzugsweise mit Koks ausfüllen, so wird von diesem immer ein Theil durch die Kohlensäure oxydirt werden. Der Kohlenverbrauch kann sich so bedeutend vermehren. Es ist ferner zu erwähnen, dass während der beiden ersten Jahre seines Betriebes der Ofen Nr. 1 von Marchiennes durchschnittlich nur 961 Kilogrm. Koks für die Tonne weissen Roheisens verbrauchte, entsprechend etwa 846 Kilogrm. Kohlenstoff, während im dritten Jahre, bei schon stark angegriffenem Schacht und bei sonst gleichen Bedingungen der Koksverbrauch bis 1080 Kilogrm. stieg, was ungefähr 950 Kilogrm.

1) Annal. des mines 20 S. *323.

Hochöfen	Inhalt	Tägliche Produktion	Inhalt für 1 Tonne Roheisen	Art des Roheisens	Koksverbrauch für 1 Tonne Roheisen	Gehalt an Asche im Koks	Ausbringen		Art der Eisensteine	Windtemperatur	Windpressung	Temperatur der Gase		Verhältniss $\frac{CO_2}{CO}$ im Gas		Betriebszeit
							aus der Beschickung	aus den Eisensteinen				in den seitlichen Abzügen	im mittl. Abzug	seitliche Abzüge	mittlerer Abzug	
	cbm.	Kilogr.	cbm.		Kgr.	Proc	Proc.	Proc.			Cmtr.					Jahre
Nr. 2 zu Marchiennes (Providence) . . .	158	75 000	2,10	Puddelroheisen	1100	15	33,5	38	Minette u. Schlacken	400	15	248	120	0,59	0,98	12
Nr. 1 desgl. . . .	144	70 000	2,05	desgl.	1130	15	33,5	38	desgl.	400	14	250	90	0,60	0,93	5
Châtelineau (Société de	133	35 000	4,00	desgl.	—	—	—	—	desgl.	350	12	300	133	—	—	3
Couillet)	—	28 000	—	Giessereiroheisen	—	—	—	—	Minette	350	12	400	212	—	—	—
Nr. 1 zu Réhon (Longwy) (Providence) . . .	154	55 000	2,80	Puddelroheisen	1180	14,5	29,5	29,5	desgl.	320	12	255	90	—	—	3
Nr. 2 desgl.	340	60 000	5,66	Giessereiroheisen	1250	14,5	29,5	29,5	desgl.	600	10	120	—	0,72	—	1/2
Nr. 2 zu Haumont (Providence)	222	80 000	2,77	Puddelroheisen	1100	16	34	39	Minette u. Schlacken	450	14	289	150	0,41	0,635	2
Nr. 1 desgl.	198	70 000	2,74	desgl.	1070	16	34	39	desgl.	400	16	200	—	0,60	—	—
Nr. 1 zu Wez-Saint-Martin (Thy-le-Château)	210	75 000	2,80	desgl.	1150	15	35	40	desgl.	400	12	203	130	0,48	0,85	3
Nr. 2 desgl.	220	80 000	2,75	desgl.	1100	15	35	40	desgl.	400	14	138	90	0,57	0,81	9
Nr. 1 zu Monceau-sur-Sambre	210	75 000	2,80	desgl.	1000	15	33	33	Minette	500	15	268	110	1,04 0,82	0,66 0,51	2
Nr. 2 desgl.	—	75 000	—	desgl.	1150	15	32	37	Minette u. Schlacken	400	15	380	152	0,47	0,57	9
Luxemburgischer Hochofen	440	115 000	3,80	desgl.	1180	15	30	—	Minette	550	15—16	280	90	—	—	1872 bis 1876

Kohlenstoff entspricht. Man hat dann den Schacht während des Betriebes einer grossen Reparatur unterwerfen müssen, und der Koksverbrauch hat sich schliesslich bis zu 1130 Kilogrm. vermehrt. Der Schacht hatte keine regelmässige Form mehr. So stieg durch die Veränderung der Form und der Dimensionen des Schachtes der Koksverbrauch von 961 auf 1130 Kilogrm.

Nach L. Gruner[1]) zeigt diese Untersuchung den Einfluss der Grössenverhältnisse, der Gasableitungen, des Winddruckes und die Art der Vertheilung der Beschickung auf den Koksverbrauch der Hochöfen. Sie zeigt ausserdem, dass der Gasfang mit offener Gicht nur anzurathen ist, wenn der Durchmesser des centralen Rohres, welches sich nach unten etwas erweitert, ein Drittel des Durchmessers des Cylinders übertrifft, und wenn der Cylinder selbst so aufgestellt ist, dass seine Seiten genau in die Verlängerung der Schachtlinien fallen. F. Lürmann[2]) macht im Anschluss hieran bemerkenswerthe Mittheilungen über die Hochöfen der Georgsmarienhütte. Aus mulmigen, ganz armen, theils kieseligen und theils dolomitischen, manganhaltigen Eisensteinen der Zechsteinformation musste möglichst viel graues Bessemerroheisen erblasen werden. Die Beschickung hatte nur 22,5 bis 23,0 Proc. Ausbringen und war ausserdem eine sehr wasserhaltige und dichtliegende. Die staubförmigen Eisensteine rieselten sehr leicht unreducirt ins Gestell und veranlassten eine Stahlbildung. Von den 5 im Rechnungsjahr 1872/73 im Betriebe befindlichen Hochöfen hatten Nr. I bis IV offenen Gasfang, bestehend aus Cylinder (trémie) mit 2 seitlichen Abzügen sowie mittlerem Gasrohre.

1872/73 Hochofen	Beschickung	Koks	Eisen	Für 1000 Kilogrm. Eisen Verbrauch an Beschickung	Für 1000 Kilogrm. Eisen Verbrauch an Koks	Ausbringen aus der Beschickung
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Proc.
Nr. I	38 068 740	18 375 000	8 681 400	4385,1	2116,59	22,65
„ II	50 288 325	24 281 666	11 595 600	4336,84	2094,04	22,95
„ III	43 232 690	20 836 666	9 787 150	4417,29	2128,98	22,68
„ IV	51 277 580	24 720 000	11 574 050	4430,39	2135,81	22,53
„ V	50 453 595	23 105 000	11 640 500	4334,31	1984,88	22,66

Die Windführung beim Hochofen untersuchte H. Schellhammer[3]), und zwar an einem erst wenige Wochen regelmässig betriebenen Holzkohlenofen. Zu 100 Kilogrm. Roheisen waren 263 Kilogrm. roher oder 194,7 Kilogrm. gerösteter Spatheisenstein erforderlich; dasselbe enthielt:

1) Annal. des mines 20 S. 336.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. *278.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 421, 436 und 454.

CO_2	4,00	
FeO	1,42	mit 1,10 Fe
Fe_2O_3	68,41	„ 47,90
CaO	10,50	
Al_2O_3	3,16	
MgO	2,77	
Mn_3O_4	4,54	
SiO_2	5,20	
	100,00	

Für 100 Kilogrm. Roheisen

	Kilogrm.			
CO_2	7,79	mit 2,13 C	und 5,66 Sauerstoff
FeO	2,76	„ 2,15 Fe	„ 0,61
Fe_2O_3	133,19	„ 93,23	„ 39,96
		95,38	
CaO	20,44		
Al_2O_3	6,15		
MgO	5,40		
Mn_3O_4	8,84	„ 6,37 Mn	„ 2,47
SiO_2	10,13		
	194,70		

Zuschlag für 100 Kilogrm. Roheisen 15 Kilogrm. Zuschlagschi

			Für 100 Kilogrm. Roheisen	
SiO_2	77,87	SiO_2	11,68	
Al_2O_3	14,00	Al_2O_3	2,10	
Fe_2O_3	1,66	Fe_2O_3	0,27	mit 0,19 Fe und 0,08 Saue
CaO	0,75	CaO	0,11	
MgO	1,51	MgO	0,22	
Wasser	2,15	Wasser	0,32	
Alkalien	2,06	Alkalien	0,30	
	100,00		15,00	

Für die Holzkohle:

Kohlenstoff	84,00			
Wasser	8,00			
Asche	2,00			
Kohlensäure	3,32	mit 0,91 C	und 2,41 Sauerstoff	6 Proc. bei et 800° aus der H kohle austreibl Gase
Kohlenoxyd	1,37	„ 0,58	„ 0,79	
Sauerstoff	0,02		„ 0,02	
Methan	0,74			
Wasserstoff	0,06			
Stickstoff	0,52			
	100,00	mit 1,49 C	und 3,22 Sauerstoff	

Das weisse Puddel-Roheisen enthielt:

Kohlenstoff	3,20
Silicium	0,20
Mangan	2,00
Eisen	94,60
	100,00

Beobachtungen und Gasanalysen.

Nummer	Des Windes		$CO_2 : CO$ in den Gichtgasen	Temperatur der Gase	Kohlenverbrauch	Erzeugung in 24 Stunden
	Pressung Millim. Quecksilber	Temperatur				
	Versuchsreihe A. Düsenweite 56 Millim. Ursprüngliches Ofenprofil.					
1	90	150°	0,643	300°	92 Kilogr.	19,7 Tonnen
2	135	150°	0,995	320°	79 „	23,0 „
3	165	150°	1,038	330°	78 „	26,6 „
4	190	150°	1,268	350°	73 „	30,0 „
	Versuchsreihe B. Düsenweite 66 Millim. Ursprüngliches Ofenprofil.					
5	190	150°	1,850	450°	69 Kilogr.	36,0 Tonnen
	Versuchsreihe C. Düsenweite 70 Millim. Ausgebrannter Ofen.					
6	195	150°	0,880	320°	77 Kilogr.	30,0 Tonnen

Menge des Sauerstoffes aus Erz und Zuschlag, welcher für 100 Kilogrm. Roheisen in die Gichtgase übergeht:

94,6 Kilogrm. Eisen des Roheisens werden reducirt aus dem Gesammt-Fe-Gehalt der Beschickung:
Fe_2O_3 133,46 mit 93,42 Fe u. 40,04 Kilogr. Sauerstoff
FeO 1,52 „ 1,18 „ 0,34 „
94,60 Fe u. 40,38 Kilogr. Sauerstoff — 40,38 Kilogrm. Sauerstoff

2 Kilogrm. Mn reducirt aus dem Gesammt-Mn-Gehalt des Erzes: 2,77 Mn_3O_4 mit 2,00 Mangan und 0,77 Sauerstoff . . . . 0,77 „ „

Der Rest von 6,07 Mn_3O_4 geht in die Schlacke als 5,64 MnO mit 4,37 Mangan und 1,27 Sauerstoff; daher entweicht Sauerstoff gasförmig 2,47—0,77—1,27 = ... 0,43 „ „

0,2 Kilogrm. Silicium werden reducirt aus 0,43 SiO_2 mit . . . . 0,23 „ „

Die CO_2 des Erzes geht in die Gichtgase über mit 2,13 Kohlenstoff und . . . . 5,66 „ „

In den Gichtgasen sind daher . . . . 47,47 Kilogrm. Sauerstoff enthalten, welche aus Erz und Zuschlag stammen.

Bei 90 Millim. Windpressung ergibt sich folgendes Resultat. Gichtgasmenge für 100 Kilogrm. Roheisen:

Kohlenverbrauch für 100 Kilogrm. Roheisen 92 Kilogrm. mit:

Kohlenstoff	77,28	mit 77,28 C			
Asche	1,84	„ —			
Wasser	7,36	„ —			
Kohlensäure	3,05	„ 0,83	1,86	und 2,22	Sauerstoff
Kohlenoxyd	1,26	„ 0,54		„ 0,72	
Sauerstoff	0,02	„ —		0,02	
Methan	0,65	„ 0,49			
Wasserstoff	0,06	„ —			
Stickstoff	0,48	„ —			
	92,00	mit 79,14		2,96	

$CO_2 : CO = 0{,}643$. Der Kohlegehalt der Gichtgase stammt:

Aus der Holzkohle mit . . .	79,14
Aus der Beschickung . . .	2,13
In das Roheisen gehen . . .	3,20
daher in den Gichtgasen enthalten	78,07 Kilogrm. Kohlenstoff.

Hieraus berechnet sich mit Hilfe des Werthes $CO_2 : CO = 0{,}643$, CO = 129,27 Kilogrm., CO_2 83,12 Kilogrm. in den Gichtgasen. Die Gichtgase bestehen also aus:

CO_2 . .	83,12	mit 22,67 C	und 60,45 Sauerstoff
CO . .	129,27	„ 55,40	„ 73,87
N . . .	272,66		
	485,05	78,07	134,32

Der gesammte Sauerstoff-Gehalt der Beschickung ist nun:

Aus Erz und Zuschlag	47,47 Kilogrm.
Aus der Holzkohle	2,96 „
	50,43 Kilogrm.
Daher Sauerstoff aus dem Wind zu liefern . .	134,32 Kilogrm.
	— 50,43 „
	83,89 Kilogrm. Sauerstoff,

einschliesslich dem aus der Luftfeuchtigkeit, welche Verf. zu 8 Grm. für 1 Kubikm. Luft annimmt. Dann ist der Sauerstoff aus der trockenen Luft = $0{,}97677 \times 83{,}89 =$ 81,94
und $N = 81{,}94 \times 3{,}33 = 276{,}66$

Zusammen 354,60 Kilogrm. trockene Luft
und 83,89 — 81,94 = 1,95 Sauerstoff mit 0,24 Wasserstoff } 2,19 H_2O Dampf } im Gebläsewind

Dieses gibt bei einer Tagesproduktion von 19,7 Tonnen eine Windmenge von 354,60 : 7,31 = 48,4 Kilogrm. in der Minute, wobei 100 Kilogrm. Roheisen in 7,31 Minuten erzeugt werden.

In den Gichtgasen sind auf 100 Kilogrm. Roheisen enthalten:

CO_2 . . . 83,12
— 7,79 aus dem Erz
— 3,05 aus der Holzkohle, es stammen
daher 72,28 Kilogrm. CO_2 aus der Erzreduction.
CO . . . 129,27 „
— 1,26 „ aus der Holzkohle;
CO 128,01 Kilogrm.

es sind daher von dem bei den Formen erzeugten CO 128,0 Kilogrm. in den Gichtgasen enthalten.

An den Formen wurde mit 83,75 Kilogrm. Luft erzeugt:
CO . . . . . 146,56 Kilogrm.
— 128,01 „

Es sind daher 18,55 Kilogrm. CO durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Erz in 29,15 Kilogrm. CO_2 verwandelt worden.

Nach Obigem stammen
72,28 Kilogrm. CO_2 aus der Erzreduction,
— 29,15 „ „ aus indirekter Reduction,
daher 43,13 Kilogrm. CO_2 aus direkter Reduction.

Somit CO in den Gichtgasen	128,01 CO	mit 54,86	Kilogrm.	Kohlenstoff
Aus indirekter Reduction .	29,15 CO_2	„ 7,95	„	„ (I
Aus direkter Reduction . .	43,13 CO_2	„ 11,76	„	„ (I

Verf. bezeichnet die beiden letztgenannten Kohlenstoff-Mengen mit I und D und setzt D : I = 1,484.

Wärmeentwicklung: Bei den Formen verbrennen 62,81 Kilogrm. Kohlenstoff zu CO. Hierbei werden entwickelt 62,81 × 2473 = ...		155 329,13	W.-E.
18,55 Kilogrm. CO mit 7,95 Kilogrm. Kohlenstoff (I) verbrennen mit Erz-Sauerstoff zu CO_2 und entwickeln 18,55 × 2403 = ...		44 575,65	"
11,76 Kilogrm. Kohlenstoff (D) verbrennen mit Erz-Sauerstoff zu CO_2 und entwickeln 11,76 × 8080 = ...		95 020,80	"
Trockene Luft 354,19 Kilogrm., Wasserdampf 2,19 Kilogrm., zusammen 356,38 Kilogrm. Es wird also Wärme durch den Wind zugeführt: 356,38 × 150 × 0,239 = . . .		12 775,50	"
Die Erze gelangen von den Röstöfen mit etwa 200° zur Gichtung, führen also Wärme zu: 194,7 × 200 × 0,18 =		7 010,00	"
Summe der erhaltenen Wärme		314 711,08	W.-E.
Wärmeverbrauch: Zur Reduction von Eisen und Mangan 96,6 × 1887 = ...	182 284,20		
Für die Reduction des Siliciums: 0,2 × 7830 .	1 566,00		
Gesammtwärme des Roheisens	26 500,00	210 350,20	W.-E.
Zur Erhitzung und Schmelzung der Schlacke 62,98 Kilogrm. 62,98 × 400 = ...	25 192,00		
Asche der Holzkohle 1,84 × 400	736,00	25 928,00	"
Entbindung der CO_2 aus $CaCO_3$ des Erzes: 7,79 × 251 . .		1 955,29	"
Verdunstung des Wassers im Zuschlag und der Holzkohle (0,32 + 7,36) × 536 = ...		4 116,48	"
Zersetzung des Wasserdampfes im Gebläsewind 2,19 × 3222		7 056,18	"
Durch die Gichtgase:			
CO_2 . . . . . . 83,12 × 0,2164 = 17,99			
CO . . . . . . 129,27 × 0,2479 = 32,09			
N . . . . 272,66 × 0,2440 = 66,53			
H_2O . . . . . . 7,68 × 0,4800 = 3,69			
492,73 120,30 × 300°		36 090,00	"
Zusammen		285 496,15	W.-E.
Hingegen erhaltene Wärme		314 711,08	"
Daher die Differenz von		29 214,93	W.-E.

durch die Ausstrahlung der Ofenwände, durch die Kühlungen des Gestells und des Bodens verloren.

Die in gleicher Weise für die sonstigen Windmengen festgestellten Verhältnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt und zwar in Tabelle 1 (Seite 64) die Betriebs-, in Tabelle 2 (Seite 65) die Wärmeverhältnisse.

Aus den vorliegenden tabellarischen Zusammenstellungen finden wir zunächst, dass sich jede Vergrösserung der Windpressung in einer Verringerung des Kohlenbedarfes bemerklich macht; gleichzeitig steigt die Temperatur der Gichtgase; es wächst also die Temperatur durch den ganzen Ofen hinauf bis zur Gicht. Je höher aber die Temperatur im Ofen nach obenhin, desto grösser ist die Ausdehnung der Reductionszone, desto grösser aber der dur[illegible] [illegible]direkte Reduction gewonnene Theil des reducirten Eisen[illegible] Wir se[illegible] Berechnungen der durch Verbrennung des K[illegible] [illegible]rme, dass letztere in den

Tabelle I.

Der obigen Berechnungen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Windpressung . . . Millim.	90	135	165	190	200	210	—	—	—
Windmenge für 100 Kilogrm. Roheisen (trockene Luft) . . .	354,60	308,56	305,78	289,72	290,54	296,90	303,58	312,76	341,90
Windtemperatur	150°	150°	150°	150°	150°	150°	150°	150°	150°
Produktion in 24 Stunden Tonnen	19,7	23,0	26,6	36,0	34,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Erzeugungszeit für 100 Kilogrm. Roheisen . . . . Minuten	7,31	6,26	5,41	4,8	4,2	4,1	4,1	4,1	4,1
Kohlenverbrauch für 100 Kilogrm. Roheisen . . . . Kilogrm.	92	79	78	73	72,14	71,82	71,21	72,94	75,82
Gichtgasmenge für 100 Kilogrm. Roheisen . . . . Kilogrm.	492,73	433,37	429,62	408,62	408,65	414,75	421,83	431,73	463,83
Gichtgastemperatur	300°	320°	330°	350°	370°	445°	514°	572°	725°
An den Formen erzeugtes CO .	146,56	127,66	126,52	119,88	120,22	122,85	125,61	129,41	141,47
Hiervon sind noch in den Gichtgasen enthalten	128,01	93,88	91,13	78,21	75,48	71,62	70,54	69,49	67,73
Durch indirekte Reduction erzeugte CO_2	29,15	53,07	55,61	65,48	71,87	82,09	88,44	95,77	114,98
Durch direkte Reduction erzeugte CO_2	43,13	30,99	29,71	24,75	21,56	16,43	13,27	9,58	0,00
Verhältniss $CO_2 : CO$	0,643	0,995	1,038	1,268	1,373	1,518	1,591	1,663	1,830
Verhältniss D : I	1,484	0,585	0,534	0,377	0,300	0,300	0,150	0,100	0,00
Windmenge in der Min. Kilogrm.	48,4	49,3	56,7	61,0	69,1	71,4	74,0	76,3	83,4

Tabelle 2.

$\frac{CO_2}{CO}$ =	I 0,643	II 0,995	III 1,038	IV 1,268	V 1,373	VI 1,518	VII 1,591	VIII 1,663	IX 1,830
Wärmeentwicklung:									
Durch CO-Bildung bei den Formen	155 329,13	135 297,83	134 086,06	127 062,74	125 928,16	130 203,45	133 146,32	137 177,31	149 937,99
Durch Verbrennung von $^7/_3$ I = CO : CO_2	44 575,65	81 125,28	85 066,20	100 141,02	109 897,12	125 539,93	135 241,64	146 455,64	175 827,31
Durch Verbrennung von D : CO_2	95 020,80	68 356,80	65 448,00	54 459,20	47 510,40	36 198,40	29 249,60	21 088,80	—
Durch heissen Wind	12 775,50	11 130,00	11 029,50	10 450,28	10 480,50	10 709,47	10 950,74	11 281,64	12 332,76
Durch heiss gegichtete Erze . .	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00
Zusammen W.-E.	314 711,08	302 919,91	302 639,76	299 123,34	300 826,18	309 661,25	315 598,30	323 013,39	345 108,06
Wärmeverbrauch:									
Reduction und Schmelzung des Roheisens	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20
Schlackenschmelzung, Zersetzung von $CaCO_3$, Wasserverdunstung und Zersetzung	39 055,95	37 460,13	37 377,03	36 768,21	36 787,13	36 873,07	37 050,25	37 246,15	37 978,75
Durch die Gichtgase	36 090,00	33 625,60	34 353,00	34 545,00	36 474,60	44 501,40	52 248,85	59 468,04	80 830,11
Durch die Ausstrahlung . . .	29 214,93	21 483,98	20 559,53	17 459,83	17 214,25	17 936,58	15 949,00	15 949,00	15 949,00
Zusammen W.-E.	314 711,08	302 919,91	302 639,76	299 123,24	300 826,18	309 661,25	315 598,30	323 013,39	345 180,06

Tabelle 1.

Der obigen Berechnungen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Windpressung . . . . Millim.	90	135	165	190	200	210	—	—	—
Windmenge für 100 Kilogrm. Roheisen (trockene Luft) . . .	354,60	308,56	305,78	289,72	290,54	296,90	303,58	312,76	341,90
Windtemperatur	150°	150°	150°	150°	150°	150°	150°	150°	150°
Produktion in 24 Stunden Tonnen	19,7	23,0	26,6	36,0	34,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Erzeugungszeit für 100 Kilogrm. Roheisen . . . . Minuten	7,31	6,26	5,41	4,8	4,2	4,1	4,1	4,1	4,1
Kohlenverbrauch für 100 Kilogrm. Roheisen . . . . Kilogrm.	92	79	78	73	72,14	71,82	71,21	72,94	75,82
Gichtgasmenge für 100 Kilogrm. Roheisen . . . . Kilogrm.	492,73	433,37	429,62	408,62	408,65	414,75	421,83	431,73	463,83
Gichtgastemperatur	300°	320°	330°	350°	370°	445°	514°	572°	725°
An den Formen erzeugtes CO .	146,56	127,66	126,52	119,88	120,22	122,85	125,61	129,41	141,47
Hiervon sind noch in den Gichtgasen enthalten	128,01	93,88	91,13	78,21	75,48	71,62	70,54	69,49	67,73
Durch indirekte Reduction erzeugte CO_2	29,15	53,07	55,61	65,48	71,87	82,09	88,44	95,77	114,98
Durch direkte Reduction erzeugte CO_2	43,13	30,99	29,71	24,75	21,56	16,43	13,27	9,58	0,00
Verhältniss CO_2 : CO	0,643	0,995	1,038	1,268	1,373	1,518	1,591	1,663	1,830
Verhältniss D : I	1,484	0,585	0,534	0,377	0,300	0,300	0,150	0,100	0,00
Windmenge in der Min. Kilogrm.	48,4	49,3	56,7	61,0	69,1	71,4	74,0	76,3	83,4

Tabelle 2.

$\frac{CO_2}{CO}$ =	I 0,643	II 0,995	III 1,038	IV 1,268	V 1,373	VI 1,518	VII 1,591	VIII 1,663	IX 1,830
Wärmeentwicklung:									
Durch CO-Bildung bei den Formen	155 329,13	135 297,83	134 086,06	127 062,74	125 928,16	130 203,45	133 146,32	137 177,31	149 937,99
Durch Verbrennung von $^7/_3$ I = $CO : CO_2$	44 575,65	81 125,28	85 066,20	100 141,02	109 897,12	125 539,93	135 241,64	146 455,64	175 827,31
Durch Verbrennung von D : CO_2	95 020,80	68 356,80	65 448,00	54 459,20	47 510,40	36 198,40	29 249,60	21 088,80	—
Durch heissen Wind	12 775,50	11 130,00	11 029,50	10 450,28	10 480,50	10 709,47	10 950,74	11 281,64	12 332,76
Durch heiss gegichtete Erze . .	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00	7 010,00
Zusammen W.-E.	314 711,08	302 919,91	302 639,76	299 123,34	300 826,18	309 661,25	315 598,30	323 013,39	345 108,06
Wärmeverbrauch:									
Reduction und Schmelzung des Roheisens	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20	210 350,20
Schlackenschmelzung, Zersetzung von $CaCO_3$, Wasserverdunstung und Zersetzung	39 055,95	37 460,13	37 377,03	36 768,21	36 787,13	36 873,07	37 050,25	37 246,15	37 978,75
Durch die Gichtgase	36 090,00	33 625,60	34 353,00	34 545,00	36 474,60	44 501,40	52 248,85	59 468,04	80 830,11
Durch die Ausstrahlung . . .	29 214,93	21 483,98	20 559,53	17 459,83	17 214,25	17 936,58	15 949,00	15 949,00	15 949,00
Zusammen W.-E.	314 711,08	302 919,91	302 639,76	299 123,24	300 826,18	309 661,25	315 598,30	323 013,39	345 180,06

besprochenen Fällen I bis IV der Tabellen in Folge der bedeutenden Verschiedenheit im Reductionsverfahren der beschriebenen Betriebsweisen ziemlich gleich geblieben ist, obwohl die Mengen der verbrannten Kohle so verschiedene geworden sind. Es liefern 92 Kilogrm. Holzkohlen unter den im Fall I gegebenen Bedingungen kaum mehr Wärme als 73 Kilogrm. Holzkohle im Falle IV; es ist also im ersteren Falle ein Mehrverbrauch von 19 Kilogrm. Kohle nöthig, um den Einfluss der verschiedenen Reductionsarten auf die Qualität des zu erzeugenden Roheisens aufzuheben. Bei zu geringer Windpressung hat der Wind nicht Kraft genug, bis in die Mitte des Gestelles vorzudringen. Er bleibt mehr in der Nähe der Ofenwandungen, woselbst die Verbrennung eines Theiles der Kohle vor sich geht; in der Mitte des Gestelles aber befindet sich eine Säule von Beschickungsmaterial, dessen eingemengte Kohle von Gebläsewind verhältnissmässig wenig angegriffen wird. Das an den Formen gebildete Gas geht mehr an den Gestellswandungen in die Höhe und wird auch auf seinem weiteren Weg bis zur Ofengicht lieber die Wand entlang ziehen, als das dicht liegende Schmelzgut in der Mitte des Ofens durchdringen, zumal seine Menge auf dem Schachtquerschnitt nicht gross ist. Bei solchem Ofengange ist, wie man sieht, das Gichtgas ausserordentlich an Kohlenoxyd reich. Die Ausnützung des in den Ofengasen enthaltenen CO ist also eine mangelhafte, die für die Gewichtseinheit Erz entfallende Gasmenge ist aber so bedeutend, dass trotzdem das Erz, welches an den Wandungen des Ofens liegt, sehr vollkommen reducirt und gekohlt wird, während der in der Mitte des Ofens sich bewegende Theil nur unvollständige Reduction erfährt. Dieser Theil der Erzmasse, der weitaus grössere, muss durch direkte Reduction im Gestell zu Gute gebracht werden; da jedoch der durch direkte Reduction gewonnene Theil des reducirten Eisens nur einen sehr geringen Kohlungsgrad erreicht, so ist es unumgängliche Nothwendigkeit, zur Verflüssigung dieses Eisens ein reich gekohltes Eisen zuzuführen, wie es sich bei dem in Rede stehenden Betrieb nahe an den Ofenwandungen über den Formen bildet. Erst durch die Mischung dieser beiden gleichzeitig erzeugten Eisensorten wird das Roheisen vom gewünschten Kohlungsgrad erzielt; erfolgt die Mischung nicht gleichmässig, so ist auch das producirte Roheisen von Abstich zu Abstich nicht gleichmässig in der Qualität, ja es kommen zuweilen Abstiche vor, die mehrere Sorten Roheisen, vom weissen bis zum grauen, in unregelmässigen Partien enthält. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei jeder Vergrösserung der Windpressung. Der Wind dringt tiefer gegen die Mitte des Gestelles, die sich durch Verbrennung des Sauerstoffes aus dem Wind mit der Kohle entwickelnde Gasmenge wird grösser und füllt das Gestell besser aus, die Berührungsfläche zwischen reducirendem Gas und Erz wird grösser, der Durchmesser der in der Mitte des Ofens befindlichen Säule von schlecht vorbereitetem Erz kleiner, hierdurch fällt auch der Betrag des durch direkte Reduction gewonnenen Eisens. Der Werth von D : I sinkt mit jeder Vergrösserung der Windpressung, d. h.: Die Menge des zur

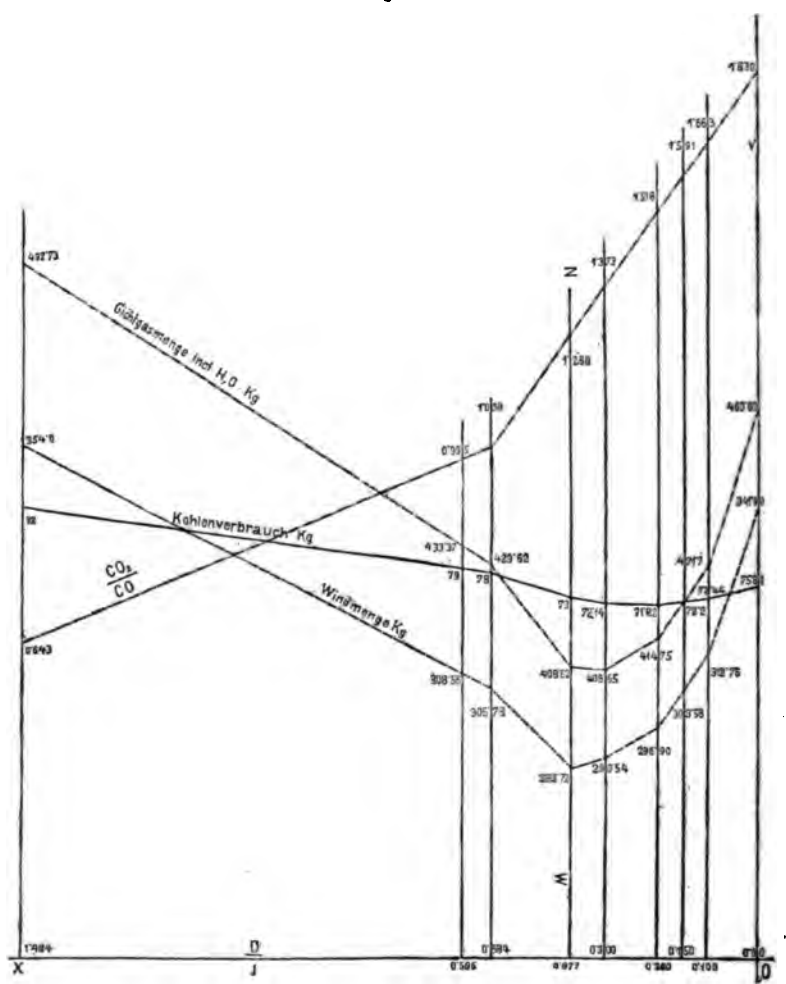
direkten Reduction verwendeten Kohlenstoffs wird geringer. Es ist klar, dass nun auch durch Verminderung der direkten Reduction die hierbei statthabende Wärmeabsorption geringer ausfällt. Die Folge davon ist eine Temperaturerhöhung im Gestell und von da aus durch den ganzen Ofen hinauf, also eine grössere Ausdehnung der Reductionszone und eine höhere Entweichungstemperatur der Gichtgase. Die Gasmenge für 100 Kilogrm. Roheisen sinkt allerdings bis hierher (Pressung 190 Millim.) mit zunehmender Windpressung, das Gas selbst, minder reich an Kohlenoxyd, ist von geringerer Reductionskraft, es ersetzt jedoch die grössere Ausdehnung der Reductionszone den Mangel der geringeren und weniger wirksamen Gasmenge. In allen betrachteten Fällen war die Düsenweite unverändert beibehalten worden; eine weitere Erhöhung der Windpressung über 190 Millim. hinaus wurde nur in den seltenen Fällen bis zu 210 Millim. Quecksilber vorgenommen.

Der tabellarischen Uebersicht wird noch eine diagrammatische (Fig. 5 S. 68) beigefügt, welche die geschilderten Betriebsverhältnisse anschaulich macht. Die Längenabschnitte auf der Abscissenaxe zeigen die Grösse von D : I. Senkrecht auf diese einzelnen Abschnitte sind die dazu gehörigen Werthe von CO_2 : CO, Kohlenverbrauch, Wind- und Gichtgasmenge für 100 Kilogrm. Roheisen aufgetragen. Die bisher durchgeführten Berechnungen sind im Diagramm links von der Linie *MN* veranschaulicht.

Zur Beantwortung der Fragen, ob durch eine weitere Erhöhung der Windpressung der Kohlenbedarf noch weiter verringert werden kann und bei welchen Werthen von CO_2 : CO und D : I bei den gegebenen Betriebsverhältnissen (also auf gleichbleibender Düsenweite) das Minimum des Kohlenbedarfes gesucht werden darf, verlängert man im Diagramm das letzte Stück der Linie CO_2 : CO, errichtet im Mittelpunkt des Coordinatensystems, also wo D : I = 0,00 ist, eine Senkrechte, so gibt diese im Durchschnitte mit der CO_2 : CO die Grösse dieses Werthes bei D : I = 0,00 an. Der Durchschnitt erfolgt bei CO_2 : CO = etwa 1,830. Nach Versuchen von Tunner und Debray liegt dieses Verhältniss nahe demjenigen, bei welchem die Reductionskraft eines aus CO_2 und CO bestehenden Gasgemenges gegenüber den Eisenoxyden gleich Null wird; es stellt ein Gichtgas mit CO_2 : CO = etwa 1,830 die höchste im Hochofen mögliche Ausnützung des Brennstoffes dar, CO_2, freie Beschickung vorausgesetzt. Bei Verhüttung ganz oder theilweise ungerösteter Siderite mit Holzkohlen steigt das Verhältniss von CO_2 : CO mitunter noch höher, ohne dass hieraus auf eine noch bessere Ausnützung des Brennstoffes geschlossen werden darf; durch das Hinzutreten der CO_2 aus dem Erz werden selbstredend die Reductionsgase unwirksamer; es rücken die Erze nicht vollständig vorbereitet in das Gestell, veranlassen also dort direkte Reduction und dieser entsprechend hohen Kohlenverbrauch, während die CO_2-reichen Ofengase in Berührung mit der Gichtungskohle festen Kohlenstoff zur Kohlenoxyd-Bildung aufnehmen, welche letztere dann wieder mehr oder weniger zur Reduction der Eisenoxyde beiträgt.

Trägt man nun in diesem Diagramm die Werthe D : I = 0,300, 0,200, 0,150, 0,100 ein und nimmt mit dem Cirkel die dazu gehörigen Werthe von $CO_2 : CO$ ab. Diese sind für die genannten Werthe von $\frac{D}{I} : \frac{CO_2}{CO}$ = 1,373, 1,518, 1,591, 1,663. Verf. bespricht dann für jeden dieser

Fig. 5.



Fälle den Kohlenverbrauch, sowie die hierbei eintretenden calorischen Verhältnisse.

Den Betrieb sehr grosser Hochöfen bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung der Stellung der Formen be-

spricht C. Cochrane[1]). Bell meint dagegen, dass diese grossen Hochöfen nicht besonders empfehlenswerth sind.

Vergleichende Betriebsresultate bei Holzkohlen- und Kokshochöfen legte J. L. Bell der Versammlung des Iron und Steel-Institute in Wien vom 28. Septbr. 1882 vor. Nach seinen Ausführungen sind Erz und Zuschlag, Brennstoffe und Wind, schliesslich das Roheisen selbst von so verschiedenartigem Charakter, dass sie sehr erheblich die Resultate beeinflussen, welche in der Produktion des letzteren erhalten werden. Kalkstein, das am häufigsten für die erdigen Bestandtheile erforderliche Flussmittel, enthält zuweilen bis zu seinem halben Gewichte kohlensaure Magnesia. Obgleich nicht nutzlos als ein Förderer der Schmelzbarkeit der Gangart der meisten Erze, ist doch Magnesia verhältnissmässig unwirksam in der wichtigen Aufgabe, den Schwefel an der Verbindung mit dem Eisen zu verhindern. Darum gibt man beträchtlich vermehrten Kalkzuschlag, falls Magnesia in erheblicher Menge in demselben zugegen ist, um die schädlichen Folgen, welche die Gegenwart des Schwefels mit sich bringt, zu neutralisiren. Die in diesem Minerale enthaltene Kohlensäure benöthigt einen wesentlich erhöhten Wärmeaufwand, da nicht nur Wärme bei deren Austreibung absorbirt wird, sondern sie auch Kohlenstoff aus dem Brennmateriale vergast, welcher somit für die Wärmeerzeugung verloren geht. Um zu zeigen, eine wie grosse Menge von Brennstoff bei der Bildung und Schmelzung der Schlacke absorbirt wird, so ist nachstehend die Menge von Koks berechnet, welche bei einem Aufwande von nur 55 Kilogrm. Kalkstein auf 100 Kilogrm. Roheisen, aus den beim Schmelzen von 100 Kilogrm. Cleveländereisen verbrauchten 105 bis 110 Kilogrm. Koks auf die Bewältigung des Zuschlages und der Schlackenbilder des Erzes kommen:

	Koks
Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkstein .	7,68
Zersetzung der Kohlensäure durch Kohlenstoff . .	7,97
Schmelzung von ungefähr 140 Kilogrm. Schlacke .	28,97
Im Ganzen	44,62

Die Nothwendigkeit, den Gebrauch einer verhältnissmässig neutralen Substanz, wie kohlensaure Magnesia, zu vermeiden, ergibt sich deutlich genug aus diesen Zahlen, ebenso, dass der geringere Bedarf an Kalkzuschlag und die geringe Menge von gebildeter Schlacke, welche mit dem Gebrauche eines reichen Erzes verbunden sind, einer entsprechenden Brennmaterialersparniss gleichbedeutend sind. Dieser Unterschied kann ein so erheblicher sein, dass in manchen Fällen ungefähr nur $^1/_6$ der oben genannten Menge Koks für die Zersetzung des Kalksteines und für die Schmelzung der Schlacke erfordert werden. Das Brennmaterial mag in manchen Fällen Holzkohle, in anderen Koks oder Anthracit, in wieder anderen rohe Steinkohle sein, und in diesen

1) Stahl und Eisen 1882 S. 434.

Gruppen von Brennstoffen finden wir wiederum erhebliche Unterschiede in der Menge der Aschenbestandtheile und der Leichtigkeit, mit der sie von Kohlensäure, welche bei der Reduction des Erzes und der Zersetzung des Kalksteines entsteht, angegriffen werden. Das Erz erfordert nicht allein eine wechselnde Menge von Wärme, und folglich von Brennmaterial je nach seinem Eisengehalt, sondern je nach der Bereitwilligkeit, mit der es seinen Sauerstoff abgibt, ist ein grösserer oder kleinerer Ofen für seine Behandlung am geeignetsten; Varietäten, von denen das Cleveländer Erz ein Beispiel ist, werden am günstigsten verschmolzen, wenn man ihnen eine 60- bis 70stündige Berührung mit den reducirenden Ofengasen erlaubt, während andere Arten, wie der Eisenerzer Spatheisenstein, nur eines 5- bis 6stündigen Aufenthaltes im Ofen bedürfen. Ferner kann je nach Menge und Beschaffenheit des Windes der Wärmebedarf für die Zersetzung der Feuchtigkeit 2 bis 10 Kilogrm. Koks für 100 Kilogrm. Roheisen betragen. Ferner betragen, abgesehen vom Kohlenstoff, die vom Roheisen aufgenommenen Metalloide zuweilen kaum 2 Proc., während sie häufig bis zu 3 Proc. steigen, wodurch im letzteren Falle eine Zugabe von 6,5 Kilogrm. oder mehr Koks für 10 Kilogrm. Roheisen erforderlich ist, während im ersteren Falle nur etwa 5 Kilogrm. erforderlich sind.

In West-Virginia fand Bell einen Ofen, in welchem dasselbe Erz zu einer Zeit mit Holzkohle und später mit Koks verschmolzen worden war. Wenn unwesentliche Unterschiede, wie das Ausbringen des Erzes und dergleichen, nicht in Betracht gezogen werden, so stimmten die mit den beiden Methoden erzielten Resultate so genau, wie man es erwarten konnte, überein.

J. Birkinbine berichtete über Versuche, die am Pine Grove-Hochofen in Pennsylvanien gemacht worden sind. In demselben wurden, wenn ein Erz von 40 Proc. Ausbringen, mit 55 bis 60 Kilogrm. Kalkstein für 100 Kilogrm. Roheisen, verschmolzen wurde, 112,8 bis 118,3 Kilogrm. Holzkohle für graues Eisen Nr. 2 bis 2,4 verbraucht, bei einer Wochenproduktion von ungefähr 100 Tonen. Der Ofen ist nur 11,13 Meter hoch, 2,87 Meter weit im Kohlensacke und wird mit Wind von 315° betrieben. In Anbetracht der Windtemperatur und namentlich der Grössenverhältnisse des Ofens, ist diese ziemlich gute Arbeit viel besser, als jene, welche derselbe Ofen mit mineralischem Brennstoffe leisten konnte. Als Koks statt der Holzkohle gebraucht wurde, stieg das Gewicht des nöthigen Brennstoffes auf 156 Kilogrm., des Kalksteines auf 115 Kilogrm., während die Wochenproduktion auf 70 Tonnen Nr. 3 Eisen fiel. Als schliesslich Anthracit angewendet wurde, bedurfte man 172,8 Kilogrm. desselben und 124,7 Kilogrm. Kalkstein, während wöchentlich nur 58 Tonnen Nr. 3 gemacht wurden.

Die grössere Menge Kohlensäure in dem beim Gebrauche von Koks und Anthracit erforderlichen Kalkstein würde ungefähr 7,5 Kilogrm. Kohlenstoff vergasen, während die Zersetzung dieses Zuschlages und die Schmelzung der Schlacke ungefähr 15 Kilogrm. mehr erfordern

würden, als beim Holzkohlenbetriebe nöthig ist. Wir können daher annähernd annehmen, dass 25 Kilogrm. Brennmaterial für 100 Kilogrm. Roheisen den von diesen unvermeidlichen Umständen abhängigen Mehrbedarf darstellt. Das grössere Volumen der beim Gebrauche fossilen Brennmaterials entwickelten Gase würde dazu wohl soviel mehr Wärme abführen, wie es dem Reste der Differenz zwischen dem Brennmaterialverbrauch bei den verschiedenen Betriebsarten entspricht.

Nach Åkermann zu Stockholm, haben 27 schwedische Holzkohlenöfen folgende Durchschnittszahlen ergeben:

	Minimum	Maximum	Mittel
Höhe	9,24	16,65	13,96 Meter
Durchmesser des Kohlensackes	2,07	3,23	2,68 „
Kubikinhalt etwa	17	68	40 Kubikm.

Die nachstehende Berechnung zeigt die durchschnittlich für das Schmelzen von Roheisen in diesen 27 Holzkohlenöfen erforderliche Wärme. Daneben stehen zum Vergleiche die entsprechenden Werthe, welche den Wärmeverbrauch beim Schmelzen von Kokseisen für 100 Kilogrm. ausdrücken:

Wärmebedarf für	Schwedische Holzkohle-Oefen W.-E.	Cleveländer Koks-Oefen W.-E.
Verdampfung der Feuchtigkeit des Brennmateriales	8 155	1 620
Reduction des Eisens aus dem Erze	158 805	165 540
Imprägnirung des reducirten Eisens mit Kohlenstoff	9 600	7 200
Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkstein	7 105	20 065
Zersetzung derselben durch Kohlenstoff . . .	7 360	20 800
Zersetzung der Feuchtigkeit des Windes . . .	6 800	12 220
Zersetzung von Phosphorsäure und Kieselerde .	2 610	20 870
Schmelzung des Roheisens	33 000	33 000
Schmelzung der Schlacke	41 350	72 600
Durch das Mauerwerk entweichende Wärme, geschätzt auf	12 715	18 290
Absorption durch Kühlwasser	5 545	9 090
Entweichung von Wärme in den Gichtgasen . .	34 565	37 710
Ganzer Wärmebedarf	327 610	419 005
Wärme-Entwickelung, berechnet nach Zusammensetzung, das Gewicht und die Temperatur des Brennmateriales, der Gichtgase und des Windes	318 175	423 860

Es sind darnach volle 30 Proc. mehr Wärme für das Schmelzen von Cleveländer Eisen, als für die reicheren Hämatite und Magnetite Schwedens erforderlich. Der Materialienverbrauch war wie folgt:

Für 100 Kilogrm. Roheisen	In Schweden	In Cleveland
Brennmaterial	97,4 [1])	102,0
Kalkstein	19,2	46,9
Erz	197,8	234,7
Temperatur des Windes	211°	563°
Temperatur der Gichtgase	289°	262°

Die Wärme-Entwickelung wurde in folgender Weise berechnet:

	Schwedische Oefen	Cleveländer Oefen
Brennmaterial für 100 Kilogrm.	97,4	102,0
Weniger Feuchtigkeit	15,1	—
Weniger Asche, und, für Holzkohle, des schon mit Sauerstoff in der Kohle gebundenen Kohlenstoffes	10,6	8,15
Kohlenstoff des Brennmaterials	71,7	93,85
Weniger Kohlenstoff, vergast durch die Kohlensäure des Kalksteines	2,3	5,60
Für Wärme-Entwickelung verbleibender Kohlenstoff [2])	69,4	88,25
	W.-E.	W.-E.
Dieser liefert bei seiner Verbrennung zu CO . .	166 560	211 800
Die weiter zu CO_2 oxydirte Menge liefert ferner .	135 800	153 440
Wärme enthalten im Winde	15 815	58 620
Gesammt-Wärme-Entwickelung	318 175	423 860

Es ist unnöthig zu erwähnen, dass in Anbetracht der viel grösseren Wärmeentwickelung, welche die Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure, gegenüber der Verbrennung zu Kohlenoxyd, mit sich führt, die Arbeit des Ofens desto besser ist, je grösser das Verhältniss

1) Soweit zu ermitteln war, haben von den 27 erwähnten Oefen 20, die weisses und melirtes Roheisen für die Lancashirer Frischarbeit darstellen, einen durchschnittlichen Fassungsraum von 66,54 Kubikm. und verbrauchen für 100 Kilogrm. Roheisen 92,25 Kilogrm. Holzkohle, die, welche Bessemer-Eisen machen, einen durchschnittlichen Fassungsraum von 59 Kubikm. und verbrauchen für 100 Kilogrm. Eisen 102,5 Kilogrm. Holzkohle.

2) Einschliesslich des durch die Einwirkung von Kohlensäure der Mineralien auf Kohlenstoff gebildeten Kohlenoxydes ergeben sich folgende Verhältnisszahlen zwischen dem in der Form von Kohlensäure und dem in der Form von Kohlenoxyd aus der Gicht entweichenden Kohlenstoff:

	C als CO_2	C als CO
Durchschnitt von 16 Oefen, welche weisses und melirtes Eisen machen	1	2,10
Durchschnitt von 6 Oefen, die Bessemer-Eisen machen	1	2,37

der ersten Verbindung in den Gichtgasen ist. Bekanntlich ist das Erz die Quelle des Sauerstoffes, welcher das Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt. Ausser der so gebildeten Kohlensäure wird eine gewisse Menge vom Kalksteine beigetragen, und eine weitere Menge durch die Dissociation des Kohlenoxydes, indem 2 Aequivalente dieses Gases innerhalb der Poren des in der Reduction begriffenen Erzes in Kohlensäure und Kohlenstoff zerlegt werden. Sobald aber die Kohlensäure ein gewisses Verhältniss überschreitet, so tritt, falls die Temperatur und andere Umstände günstig sind, eine der eben erwähnten entgegengesetzte Reaction ein, sie bildet mit vom Brennmateriale geliefertem Kohlenstoffe, Kohlenoxyd. Die Erfahrung mit dem Cleveländer Erze spricht dafür, dass die erwähnte Rückwirkung dann stattfindet, wenn nicht weniger als $^1/_3$ des Kohlenstoffes in Form von Kohlensäure in den Gasen enthalten ist, und $^2/_3$ als Kohlenoxyd. In der Praxis indessen scheint dieses Verhältniss selten erreicht zu werden; 1 zu 2,1, oder 1 zu 2,2 oder selbst mehr, ist ein häufiger vorkommendes Verhältniss, während in Oefen von ungenügendem Fassungsraume es nicht selten wie 1 zu 3 und selbst mehr ist. Bei obiger Wärmeberechnung ist nicht alles Kohlenoxyd eingeschlossen; das durch die Reaction der Kohlensäure des Zuschlages auf Kohlenstoff gebildete ist noch zuzufügen. Das wahre Verhältniss mit Einschluss dieses Kohlenoxydes, also in den an der Gicht entweichenden Gasen, ist für die schwedischen Oefen 1 Theil Kohlenstoff als Kohlensäure zu 2,05 Kohlenstoff als Kohlenoxyd und für den Cleveländer Ofen 1 Theil Kohlenstoff als Kohlensäure zu 2,52 Kohlenstoff als Kohlenoxyd.

Bell bespricht dann die Untersuchungen von F. Friderici (S. 43), im Vergleich mit Cleveländer Koksbetrieb. Die Wärmeleistung für 1 Kilogrm. Kohlenstoff ergibt sich in folgender Weise:

	Verbrennung des Kohlenstoffes	+ Wärme im Winde	— Wärme in den Gasen	Im Hochofen nutzbar gemacht
	W.-E.	W.-E.	W.-E.	W.-E.
Vordernberg Nr. 1 .	4236	325	261	4300
Vordernberg Nr. 2 .	4371	461	329	4503
Cleveland	3997	584	557	4024

Diese Zahlen zeigen, dass für 100 Kilogrm. Cleveländer Eisen ein grösserer Verlust stattfindet in Folge der Vergasung von Kohlenstoff durch Kohlensäure der Beschickung, ebenso durch die grössere Menge und höhere Temperatur der Gichtgase, als es bei den Vordernberger Oefen der Fall ist. Andererseits ist in Cleveland jedes nutzbar gemachte Kilogrm. Kohlenstoff von meh[illegible] Wind eingeführter Wärme begleitet. Das [illegible] Holzkohl[illegible] Resultat beruht aber namentlich in den [illegible] Oxy[illegible] der Gas[illegible] Das

Verhältniss des Kohlenstoffes in Form von Kohlensäure, zum Kohlenstoff als Kohlenoxyd ist:

	als Kohlensäure	als Kohlenoxyd
Vordernberg Nr. 2	1	1,72
Vordernberg Nr. 3	1	1,49
Cleveland	1	2,28

In allen Beobachtungen Bell's an Oefen, welche die Cleveländer Erze sowohl, wie auch Roth- und Braun-Eisensteine verschmelzen, hat er selten, wenn je, obiges Verhältniss unter 1 : 2 gefunden.

Durch Tunner wurde festgestellt, dass 100 Kilogrm. weisses Roheisen mit 66 Kilogrm. Holzkohle bei einer Windtemperatur von 400° dargestellt wurden. Wenn wir die Wärmeentwickelung berechnen, so würden 53,4 Kilogrm. reiner Kohlenstoff zu Gebote stehen, wie sich in folgender Weise berechnet:

Gewicht der angelieferten Holzkohle		66,0
Weniger der Asche, des Gases und dergl. . . .	9,9	
und des von Kohlensäure der Beschickung vergasten Kohlenstoffes	2,7	12,6
		53,4

Das ganze Gewicht des in den Gichtgasen enthaltenen Kohlenstoffes ist gleich:

dem in der Holzkohle enthaltenen = 66 — 9,9 =	56,1
dem vom Kalkstein beigetragenen	2,7
	58,8
weniger dem vom Roheisen aufgenommenen . . .	3,0
	55,8

Der Kohlenstoff der Gichtgase als CO_2 war 20,25, als Kohlenoxyd 35,55, zusammen 55,8. Die Gichtgase enthielten für 100 Kilogrm. Roheisen 2,2 Kohlenwasserstoff und Wasserstoff; die reducirende Kraft derselben mag daher annähernd $35{,}55 + 2{,}2 = 37{,}75$ entsprechen, so dass das Verhältniss von C als CO_2 zu C als CO annähernd wie 1 zu 1,87 angenommen werden kann.

Bell's Beobachtungen an Oefen, die das Cleveländer Erz verschmelzen, haben ihn zu dem Schlusse geführt, dass, sobald die Kohlensäure in der Gasmischung des Hochofens das Verhältniss von 1 Vol. CO_2 zu 2 Vol. CO erreicht hat, die Wirkung der Gase auf das Cleveländer Erz aufhört. Das höchste Kohlensäureverhältniss welches ihm vorgekommen ist, war 1 Vol. CO_2 zu 2,09 Vol. CO, und eine gute Durchschnittsarbeit findet statt, wenn dieses Verhältniss 1 : 2,2 ist. In den 3 Beispielen des Holzkohlenbetriebes hingegen (S. 47), finden wir 1 Vol. CO_2, begleitet von 1,49, 1,72 und 1,87 Vol. CO. Wenn eine geringe Menge von Kohlenoxyd über eine grosse Masse von Eisenoxyd geleitet wird, so ist es durchaus nicht schwierig, es gänzlich in Kohlensäure zu verwandeln. Dies ist aber nicht von der Reduction des Oxydes zu metallischem Eisen begleitet, sondern nur von der Entfernung aus demselben von den ersten Antheilen des Sauerstoffes, welche

am losesten mit dem Metalle verbunden sind. Bell fand, dass eine Mischung von 100 Th. Kohlenoxyd mit 50 Kohlensäure, bei einer Temperatur von 417⁰ nur 2,1 Proc. des in calcinirten Cleveländer Erzen mit Eisen verbundenen Sauerstoffes in $5\frac{1}{2}$ Stunden, und 10,04 Proc. in $11\frac{1}{2}$ Stunden entfernte. Im Hochofen selbst deuteten die erhaltenen Resultate auf eine sehr träge Wirkung, wenn die beiden Oxyde des Kohlenstoffes dem eben genannten Verhältnisse sich näherten. So wurden von dem im calcinirten Cleveländer Erze mit Eisen verbundenen Sauerstoff, wenn dasselbe 24 Stunden lang Gichtgasen, die bei einer Temperatur von durchschnittlich 312^0 40 bis 45 Vol. Kohlensäure auf 100 Kohlenoxyd enthielten, ausgesetzt wurde, nur 3,72 Proc. entfernt. Als eine Mischung gleicher Vol. beider Gase bei heller Rothgluth über verschiedene Varietäten von Eisenerz und auch über reinen, durch Reduction mittels Wasserstoffs hergestellten Eisenschwamm geleitet wurde, hörte, sobald das Eisenoxyd $^1/_3$ seines Sauerstoffes verloren hatte, also in Eisenoxydul verwandelt war, alle weitere Wirkung auf. Gleichzeitig wurde das metallische Eisen oxydirt, und zwar so weit, bis es ebenfalls in Eisenoxydul verwandelt war.

Vergleichen wir nun die Verhältnisse der oxydirenden Kohlensäure und des reducirenden Kohlenoxydes, wie sie in Gasproben aus verschiedenen Höhen von Hochöfen zusammen vorkommen, so zeigt sich ein sehr bemerkenswerther Unterschied zwischen einem Cleveländer und einem Vordernberger Ofen.

	Vordernberger Ofen	Cleveländer Ofen
Die Gichtgase enthalten auf 100 Vol. Kohlenoxyd .	95 CO_2	28 CO_2
Ungefähr 5,5 Meter unterhalb der Gicht	76	2
8,5 Meter unterhalb	70	5
In der Nähe der Düsen	12	Spur

Im Innern eines Ofens sind gewiss die Verhältnisse wesentlich verschieden von den in obigen Versuchen doch sind gewisse Mischungen unfähig, mehr als einen gewissen Theil des Sauerstoffes aus Erzen zu entfernen; und auch, wenn dieselben in der Gegenwart von Kohlenstoff auf Erz einwirken, werden sie nicht mehr als einen bestimmten Verhältnisstheil des Sauerstoffes entfernen. In beiden Fällen mögen wir es mit Mischungen zu thun haben, welche unfähig sind, metallisches Eisen zu erzeugen und so einen kleineren oder grösseren Theil unreducirtes Oxyd in der Schlacke lassen. Dies findet in der That in den beiden vorliegenden Fällen statt: die Cleveländer Schlacke enthält gewöhnlich nicht mehr als höchstens 0,25 Proc. Eisenoxydul, während in der Vordernberger 3,25 vorkommen. In dem Versuche mit gleichen Vol. Kohlensäure und Kohlenoxyd ist der Gleichgewichtszustand hergestellt, sobald alles Eisen in den Zustand des Oxyduls gelangt ist; in dem Vordernberger Ofen wird ein ähnlicher Zustand des Ausgleiches stattfinden, sobald alles Eisen zu Metall reducirt ist, ausser dem Theile, welcher als Oxydul von der Schlacke aufgenommen wird.

Bell gibt ferner die Resultate bezüglicher Beobachtungen, aus denen ersichtlich ist, in welchen Mengen die alkalischen Cyanide in den Gasen eines, Cleveländer Erz mit Koks verschmelzenden Hochofens gefunden wurden. Mengen von Kalium und Natrium, welche sich, in Verbindung mit Kohlensäure, Sauerstoff oder Cyan, in 1 Kubikm. der Gase eines Ofens von 495 Kubikm. Fassungsraum und einer Höhe von 24,4 Meter fanden; die Prüfung der 2,5 Meter oberhalb der Formen entnommenen Gase fand an 6 auf einander folgenden Tagen statt.

	I	II	III	IV	V	VI	Durchschnitt
Kalium und Natrium Grm.	46,69	30,17	33,15	21,09	31,65	11,83	29,11
Cyan . . „	19,00	12,93	17,32	11,34	20,61	9,16	15,06

Offenbar wird, sobald die mehr oder weniger mit diesen alkalischen Dämpfen beladenen Gase emporsteigen, eine beträchtliche Menge der ersteren von den kühleren festen Materialien, welche den Ofen ausfüllen, condensirt. Diese wird dann in die niederen Zonen zurückgeführt, welcher Umstand zu der in den Gasen dieser Regionen bemerklichen Anhäufung Veranlassung gibt. Ausser dieser Ursache des Verschwindens der Cyanverbindungen in den höheren Ofenzonen dürfte ein weiterer Grund auf einer chemischen Reaction beruhen, die beim Aufsteigen der Gase stattfindet, und die das Verhältniss zwischen dem Cyan und den genannten Metallen wesentlich verändert. So fanden sich, an denselben Tagen, an welchen die obigen Beobachtungen angestellt wurden, in den Gichtgasen nur die folgenden Mengen derselben Stoffe:

	I	II	III	IV	V	Durchschnitt
Kalium und Natrium Grm.	11,20	15,30	6,68	5,89	4,29	9,07
Cyan . . „	4,00	6,60	3,57	2,91	1,79	3,77

Ein Vergleich der beiden Zahlengruppen zeigt, dass 65 Proc. dieser Stoffe zwischen den beiden Beobachtungssorten aus den Gasen verschwunden sind, und dass, während an der unteren Stelle das Verhältniss zwischen Cyan und den Metallen = 61 : 100 war, dieses an der Gicht auf 41 : 100 reducirt war. Zur Prüfung der Richtigkeit der Ansicht, dass Cyan in Folge darin enthaltenen gasförmigen Kohlenstoffes ein kräftiges Desoxydationsmittel sein müsse, wurden verschiedene Mischungen von Cyangas und Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen über Eisenoxyd geleitet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle (s. Seite 77) enthalten:

Frühere Versuche hatten ergeben, dass Kohlenoxyd, mit einem gleichen Vol. von Kohlensäure gemischt, metallisches Eisen bei Rothgluth zu Eisenoxydul oxydirte, und dieselbe Mischung ergab bei verschiedenen Temperaturen keine Kohlenstoff-Imprägnation des ihr ausgesetzten Eisenerzes. Freies Cyan ist somit ein energischeres Reductionsmittel, als Kohlenoxyd.

Die Gase der Cleveländer Hochöfen, namentlich derjenigen von 23 bis 24 Meter Höhe, sind unterhalb einer gewissen Höhe wegen der

Mischung		Dauer des Experimentes, Stunden	Temperatur	Das Oxyd enthielt nach der Behandlung auf 100 Th. des darin enthaltenen Eisens			
Volumina Cyan	Volumina Kohlensäure			Metallisches Eisen	Oxydirtes Eisen	Sauerstoff in Verbindung mit Eisen	Niedergeschlagenen Kohlenstoff
1	6	2,75	698°	56,3	43,7	9,10	28,50
1	6	3,1	hellroth	22,7	77,3	17,4	13,8
1	15	2,5	806°	6,5	93,4	32,2	1,3
1	15	2,8	hellroth	0	100,0	28,9	0,52
1	30	3	775°	0,9	99,10	33,82	2,52

geringen in ihnen enthaltenen Menge von Kohlensäure bemerkenswerth. Die folgenden Beispiele erläutern diese Behauptung für einen Ofen von 490 Kubikm. Inhalt:

Ort der Gasentnahme	I		II	
	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Kohlenoxyd
	Vol.-Proc.		Vol.-Proc.	
5 Meter unterhalb der Gicht .	2,22	34,08	2,25	33,31
6 " " " " .	0,67	35,11	0,73	34,84
12 " " " " .	1,09	34,96	1,00	35,08
16 " " " " .	1,51	35,24	—	—
20 " " " " .	0,50	35,92	0,49	36,03
21,5 " " " " .	0,00	36,63	0,00	37,60
an den Düsen	0,81	37,70	0,73	37,86

Zum Vergleiche folgt nun die Zusammensetzung der Gase eines Eisenerzer Holzkohlen-Hochofens von 16 Meter Höhe und 102 Kubikm. Inhalt:

Ort der Gasentnahme	Durchschnitt je zweier Beobachtungen	
	Vol.-Proc. CO_2	Vol.-Proc. CO
3,4 Meter unterhalb der Gicht .	16,39	13,11
5,2 " " " " .	17,80	10,89
7,0 " " " " .	9,60	21,59
8,2 " " " " .	2,68	30,66
10,5 " " " " .	11,60	20,06

Ob der Umstand, dass das Produkt der Vordernberger Oefen weisses Eisen ist und das Erz nicht so vollständig reducirt wird, als wenn auf graues Cleveländer Eisen gearbeitet wird, die Gegenwart einer beträchtlicheren Menge des oxydirenden Gases vor den Düsen erlaubt, ist noch

nicht aufgeklärt wie auch die Bedeutung des etwaigen Beistandes, welchen die möglicherweise grössere Menge von Cyanverbindungen, welche von einem an Alkalien reicheren Brennmaterial als Koks wohl erzeugt werden dürfte, zur Neutralisirung des Einflusses einer zu grossen Menge von Kohlensäure leistet, wie sie im Gestelle der Vordernberger Oefen vorhanden ist.

Einen wichtigen Einfluss auf die Wärmeentwickelung übt das Verhältniss aus, in welchem der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. In dieser Beziehung übertreffen Holzkohlenöfen alle Koksöfen. Bell gibt eine Nebeneinanderstellung der Verhältnisse des Kohlenstoffes, wie er in den beiden Oxydationszuständen sich findet, auf Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure als Einheit bezogen:

	Holzkohle Ofen 2	Holzkohle Ofen 3	Cleveland	Cleveland	Cleveland	Cleveland	Cleveland
Windtemperatur	300°	485°	585°	522°	718°	780°	819°
CO	1	1	1	1	1	1	1
CO_2	1,67	1,46	2,28	2,09	2,53	2,89	2,28

Wenn die Gichtgase in gleichem Maasse mit Sauerstoff gesättigt sind, muss jede Steigerung der Windtemperatur von einer entsprechenden Oekonomie im Brennmaterialverbrauche begleitet sein. Es ist zweifelhaft, ob es auf gewissen Schwierigkeiten der Betriebsführung von Oefen unter 700 Kubikm. Fassungsraum beruht; Bell kann aber aus seinen eigenen Erfahrungen und eingezogenen Erkundigungen schliessen, dass die Gase derjenigen Oefen, denen mittels der Regenerativapparate auf das Höchste erhitzter Wind zugeführt wird, sich nicht in dem Maasse mit Sauerstoff gesättigt erweisen, wie solche, in denen mässigere Temperaturen angewandt werden. In Folge dieser Umstände und trotz dieser grösseren Wärmezuführung durch den Wind hat sich nur geringe, wenn irgend welche, Oekonomie durch den Gebrauch des überhitzten Windes ergeben, wenn man die Arbeit von in gutem, regelmässigem Betriebe stehenden Oefen vergleicht.

Beim Verschmelzen von Hämatiten im Hochofen von 18 Meter ergibt sich:

mit Metall-Winderhitzungsapparaten . .	102,70	
desgl.	102,75	
Durchschnitt		102,73
bei Regenerativapparaten	99,85	
desgl.	101,85	
Durchschnitt		100,85

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass nur in den grössten Oefen die vollen Vortheile des überhitzten Windes ausgenützt werden können. Nach Cochrane macht man in diesem Falle Cleveländer Eisen mit etwas unter 95 Kilogrm. Koks, d. h. fast 7,5 Kilogrm. weniger, als Bell

unter den günstigsten Umständen vorgekommen ist. Was indessen das Verhältniss der Produktion zum Rauminhalt betrifft, so war dieselbe nur die Hälfte dessen, was man in Oefen, die Wind von nur etwa 560° gebrauchen, erzielt.

Der Nutzcoëfficient des Koks war in diesem 27,5 Meter hohen Ofen von 990 Kubikm. Inhalt 4155 W.-E., wie sich aus folgender, auf die Analyse der Gase basirende Rechnung ergibt:

Windtemperatur	819°
Temperatur der Gichtgase	222°
Wärmeleistung des Koks	3551
Wärme im Winde	793
Wärmeeinheiten im Ganzen	4334
Weniger der Wärmeabfuhr durch die Gichtgase	189
Nutzcoëfficient	4155

Dies ist jedenfalls eine ausgezeichnete Leistung und die beste, welche Bell in seiner Erfahrung mit britischen Hochöfen vorgekommen ist.

Die gewöhnliche Wochenproduktion eines Cleveländer Ofens ist etwa 30 Tonnen graues Eisen für 28,3 Kubikm. Fassungsraum. Die Luxemburger Oefen, welche Erze derselben geologischen Formation wie diejenigen Clevelands verschmelzen, machen bis 50 Tonnen weisses Eisen und 50 bis 55 Tonnen ist auch ungefähr die Leistung der, englische und spanische Hämatite verschmelzenden Oefen. In den beiden Vordernberger Oefen finden wir, dass die entsprechende Produktion sich auf 73 und 93,5 Tonnen weissen Eisens beläuft, und in Amerika hat Bell Holzkohlenöfen gefunden, die wöchentlich für 28,3 Kubikmeter (1000 Kubikfuss) Fassungsraum bis 100 Tonnen graues Eisen machen.

Die Leichtigkeit, mit welcher eine Erzvarietät von dem reducirenden Gase angegriffen wird, muss nothwendigerweise das für einen Ofen mögliche Treiben bestimmen. Bell fand, dass bei einer Temperatur von 410° calcinirtes Cleveländer Erz in einem Strome von Kohlenoxyd nur 20 Proc. seines Sauerstoffes in derselben Zeit verlor, in welcher Erz von Lancashire $2^1/_2$mal soviel abgab. Unter solchen Verhältnissen darf man sich nicht wundern, dass Holzkohlenöfen, die reiche Hämatite verschmelzen, mehr produciren, als Koksöfen, welche Thoneisensteine verarbeiten. Im Allgemeinen indessen war, wenigstens bis vor nicht langer Zeit, die Produktionsfähigkeit für gleichen Fassungsraum erheblich höher in Holzkohlenöfen, als wenn dieselben Erze mit Koks verschmolzen wurden.

Die amerikanischen Anthracit-Hochöfen bespricht J. M. Hartmann[1]), — den Brennstoffverbrauch bei der Herstellung von Eisen und Stahl, mit besonderer Berücksichtigung der amerikanischen Anthracithochöfen J. S. Jeans[2]).

---

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 489.
2) Iron 19 S. 407 und 490.

Die Hochofenanlage des Bochumer Vereins für Gussstahlfabrikation für die Erzeugung von Bessemerroheisen besteht aus 3 mit Withwell's Apparaten versehenen Hochöfen von 22 Meter Höhe, 6,2 Meter Rostweite, 5 Meter Gichtdurchmesser, 400 Kubikm. Fassungsraum. Die in diesen Hochöfen geschmolzenen Erze sind hauptsächlich fremden Ursprungs. Bilbao Campanil, Vena dulce, Vena Arnbiado, Tafna und Mokta bilden den grössten Theil davon (S. 3); auch wird eine kleine Menge schwedischer Erze verwendet. Die Verwendung einheimischer Erze ist auf jene besseren Qualitäten von Nassauer Rotheisensteinen, welche wenig Phosphor enthalten, und auf calcinirte Spatheisensteine aus den Bergbauen des Vereins im Siegerlande beschränkt. Die Produktion jedes der beiden derzeit im Betrieb stehenden Oefen erreichte im Jahre 1881 im Durchschnitte 110 Tonnen täglich, in der ersten Hälfte des laufenden Jahres 125 Tonnen. Der mittlere Brennmaterialverbrauch war 102 Kilogrm. Koks, mit durchschnittlich 4,8 Proc. Asche, für 100 Kilogrm. Roheisen. Die damit verbundene Kohlenaufbereitung beschreibt F. Baare[1]).

Englische Eisenhütten besprechen Weinlig und E. Klein[2]).

Ueber die Herstellung des Puddelroheisens bemerkt W. Tiemann[3]), dass zum Puddelroheisen 2. Qualität die gerösteten Spatheisensteine nicht verwendet werden, sondern mehr gerösteter Blackband, Schweissschlacke und Raseneisensteine, während Lothringensche Minette nur in geringen Mengen hierfür angewendet werden. Die an Phosphor reichen Ilseder- und Luxemburg-Lothringer Roheisensorten sind seit Beginn ihrer Darstellung als sogen. Zusatzeisen zur Puddelroheisen-Fabrikation verarbeitet. Beide Eisensorten sind aber für den basischen Process bei der Stahlfabrikation sehr werthvoll geworden, namentlich wird das Ilseder Eisen seines Mangangehaltes wegen vorgezogen; doch beziehen die Luxemburger Werke jetzt auch an Mangan reiche Erze aus Nassau als Zuschlag, um dadurch das Eisen zu verbessern und namentlich den Schwefel leichter zu entfernen. Die Ilseder Hütte erzeugt ihr Roheisen aus den nahe der Hütte in mächtigen Lagern abgesetzten oolithischen Eisenerzen, welche dem Senon angehören und von denen die wichtigsten folgende Zusammensetzung zeigen:

	I	II	III
Eisen	40,78 Proc.	43,91 Proc.	30,80 Proc.
Mangan	5,27	3,68	3,40
Kieselsäure . .	10,70	4,87	3,90
Thonerde . . .	4,76	1,00	1,00
Kalk	5,09	8,96	21,61
Magnesia . . .	0,44	—	—
Phosphor . .	1,20 bis 1,82.		

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 492.
2) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 17.
3) Stahl und Eisen 1882 S. 217.

Die Ilseder Hütte besitzt nach Mittheilungen von Spamer 3 Hochöfen, wovon sich immer 2 im Betriebe befinden, während der 3. als Reserve dient. Jeder Ofen hat eine Gesammthöhe von 17,63 Meter, die Schachthöhe beträgt 10,54 Meter, der Kohlensackdurchmesser 6 Meter, der Gestelldurchmesser 2 Meter, der Gichtdurchmesser 4,6 Meter, der Rastwinkel 67,25°, die Windpressung 202 Millim. Quecksilber, die Anzahl der Formen 6. Die Oefen haben die grösste Produktion auf dem europäischen Continent, indem die grösste Tagesproduktion für 1 Ofen im Jahre 1870 98 500 Kilogrm., im Jahre 1882 aber 156 700 Kilogrm. erreichte. Die durchschnittliche Tagesleistung betrug:

Jahr	Tägliche Produktion	Jahr	Tägliche Produktion	Jahr	Tägliche Produktion
1861	19 549 Kilogrm.	1869	61 530 Kilogrm.	1877	84 634 Kilogrm.
1862	15 532	1870	71 611	1878	95 045
1863	27 108	1871	70 063	1879	105 005
1864	35 194	1872	72 358	1880	109 573
1865	32 626	1873	73 997	1881	113 161
1866	35 400	1874	76 441	1882	134 915 [1])
1867	32 660	1875	79 429		
1868	52 681	1876	76 114		

Es kommen 6 Erzsorten zur Verhüttung ohne Verwendung von Zuschlägen. Die Gichtenzahl beträgt in 24 Stunden 28 bis 29, der Koksverbrauch für 1000 Kilogrm. Eisen beträgt nur 930 bis 950 Kilogrm., und zwar werden die Koks in Ilsede selbst aus westfälischen Kohlen erzeugt. Der Gebläsewind wird in eisernen Heizapparaten auf 540° gebracht; die Beschickung ergibt ein Ausbringen von 35,75 Proc. Die direkten Herstellungskosten, ohne Anrechnung der Generalkosten, werden für 1 Tonne Roheisen zu 27,66 Mark angegeben. Die erblasene Schlacke hält die Grenze zwischen saurer und basischer, tropft bei der Spiessprobe ab und zieht keine oder nur sehr dünne Fäden. Sie zerfällt nicht und wird als gutes Wegbaumaterial verwendet.

Das erblasene Roheisen enthält:

Phosphor	2,94 Proc.
Schwefel	0,04
Silicium	0,01
Mangan	2,15
Kohlenstoff	2,66

Das Eisen scheint mit Phosphor gesättigt zu sein, da die Schlacke 0,5 Proc. Phosphor enthält. Die zuerst bei dieser Hochofenschlacke beobachtete Eigenschaft, Phosphor aufzunehmen, ist wahrscheinlich in der Leichtschmelzbarkeit des Erzes und der verhältnissmässig niedrigen Temperatur im Hochofen begründet; möglicherweise würde bei strengerem Ofengange und höchster Temperatur im Ofengestelle die Gesammtmenge des Phosphors vom Eisen aufgenommen.

---

1) Vom 1. Januar bis 1. Mai. Der Betrieb begann im September 1860; vgl. Hannoversches Wochenbl. f. Handel und Gewerbe 1882 S. 371.

Die Lothringer u. Luxemburger Roheisenindustrie hat sich vorzugsweise in den letzten 15 Jahren entwickelt und beruht auf einem ganz gewaltigen, theils zu Tage ausgehendem Eisenerzvorkommen: der bekannten, der Juraformation angehörenden Minette. Diese Erze enthalten 26 bis 50 Proc. Eisen, 0,15 bis 0,6 Proc. Mangan, 3 bis 22 Proc. Kieselsäure, 2 bis 40 Proc. Kalk und 0,3 bis 0,8 Proc. Phosphor. Die dortigen Hochöfen haben eine Produktion von 80 bis 90 Tonnen Puddelroheisen oder 55 bis 60 Tonnen Giessereiroheisen. Während das weisse Puddelroheisen bei saurer, dunkler Schlacke erblasen wird, ist die Schlacke beim Giesserei-Roheisenbetriebe kurz und hell. Das Puddelroheisen muss bei kaltem Gange erblasen werden, da es im anderen Falle leicht Graphit ausscheidet und rohgängig wird, was seitens der Puddelwerke nicht erwünscht ist. Das Lothringer Puddelroheisen enthält 2 bis 2,25 Proc. Phosphor, hat nur ganz geringe Mengen von Mangan, dagegen mehr Silicium und bis 0,25 Proc. Schwefel. Ein graues Luxemburger Puddelroheisen, aus denselben Erzen wie weisses Puddelroheisen erblasen, von Metz und Comp. in Esch enthielt 0,18 Proc. Mangan, 0,06 Proc. Schwefel, 0,37 Proc. Silicium und 2,02 Proc. Phosphor. Da dieses Eisen aus kalkigerer Schlacke erblasen ist, als es bei weissem Puddelroheisen der Fall gewesen sein dürfte, was aus dem Schwefelgehalte geschlossen werden kann, so dürfte der Mangangehalt in weissem Puddelroheisen noch geringer sein. Die neuen Hochöfen zu Burbach haben 20 Meter Höhe, 6 Meter Kohlensack und 4 Meter Gestelldurchmesser und einen Inhalt von 360 Kubikm.; sie sind mit je 3 Cowper-Apparaten von 18 Meter Höhe und 6,5 Meter Durchmesser versehen, blasen mit 4 Formen von 14 Centim. Durchmesser, 16 bis 17 Centim. Pressung und einer Windtemperatur von 580 bis 620°. Der Koksverbrauch ist 980 Kilogrm. für 1 Tonne Roheisen und die Produktion beziffert sich auf täglich 80 bis 90 Tonnen. Zwei ältere Hochöfen von 15 Meter Höhe erblasen mit Wind von 450° und 960 Kilogrm. Koksverbrauch täglich 75 Tonnen weisses Puddelroheisen. Hierbei ist es eine auffallende Erscheinung, dass bei letzteren Oefen trotz 150° geringere Windtemperatur der Koksverbrauch 20 Kilogrm. geringer und die Produktion doch sehr hoch ist. Der Hochofen in Rümlingen, der neueste in Lothringen und erst 1 Jahr im Betriebe, hat 19 Meter Höhe, 6,2 Meter Kohlensack und 2,2 Meter Gestelldurchmesser; sein Rauminhalt beträgt 400 Kubikm.; das Hochofengas wird durch Trichter von 5 Meter Durchmesser und Centralrohr von 1,2 Meter Durchmesser abgefangen; durch 6 Formen wird der Wind 350° warm mit 17 Centim. Pressung eingeblasen, nachdem er in Apparaten mit stehenden Röhren von 400 Quadratm. Heizfläche erwärmt ist. Bei einem Ausbringen von 33 bis 34 Proc. liefert der Ofen täglich 80 bis 90 Tonnen weisses und melirtes Puddelroheisen. Die Erze werden direkt aus der Grube mittels Drahtseilbahn auf die Gicht gefördert und kosten die zu 1 Tonne Roheisen erforderlichen Erze auf der Hochofengicht nur 4,5 bis 4,7 Mark, während der Koksverbrauch zwischen 1050 bis 1100 Kilogrm. schwankt.

Die Hochofenanlage von Metz und Comp. in Luxemburg hat 2 Hochöfen mit Cowper-Apparaten und 2 Oefen mit Röhrenapparaten; erstere haben bei 20 Meter Höhe 340 Kubikm. Inhalt und erzielen bei 450° Windtemperatur und 1100 Kilogrm. Koksverbrauch sowie 31 Proc. Möllerausbringen 80 bis 90 Tonnen weisses Puddelroheisen. — Als wirkliche Neuerungen im Puddeleisenbetriebe sind nur die Einführung der Lürmann'schen Schlackenform bei geschlossener Brust und die Einführung von Whitwell'schen und Cowper'schen Apparaten anzusehen. Um Uebrigen zeigt sich das stete Bestreben durch Vermehrung des Inhaltes der Oefen und stärkere Erwärmung des Gebläsewindes bei gleichzeitiger Steigerung der Windpressung die Produktion zu erhöhen.

Ueber den Einfluss der Holzkohlen auf den Phosphorgehalt des Roheisens. Man ist schon lange darauf aufmerksam geworden, dass der Phosphorgehalt des mit Holzkohlen aus Erzen mit sehr geringem Phosphorgehalt erblasenen Roheisens grösser ist, als dem in den Erzen befindlichen Phosphor entspricht. Tamm hat bei den besten schwedischen Roheisensorten den Phosphorgehalt im Durchschnitt um etwa 0,01 Proc. höher gefunden, als es der Gehalt der betreffenden Erzsorten erwarten liess, so dass Holzkohlen dem Roheisen etwa 0,01 Phosphor zuführen. Särnström[1]) fand neuerdings in 2 Holzkohlensorten 0,016 und 0,005 Proc. Phosphor, so dass bei Verwendung gleicher Kohlenmengen diese dem Roheisen obigen Phosphorgehalt zuführen.

Die Herstellung von Bessemer-Roheisen bespricht G. Hilgenstock[2]) (vgl. S. 111). Als vor etwa 17 Jahren der beschleunigte Puddelprocess, das Bessemern, in Deutschland eingeführt wurde (in Hörde wurde die erste Bessemerhitze am 22. April 1864 geblasen), da wusste man von dem zu diesem Process verwendbaren Roheisen zunächst nur, dass es ein graues, von Phosphor und Schwefel möglichst freies Eisen sein musste. Man wählte daher von Phosphor möglichst freie Erze, erhöhte den Kokssatz und erhielt schon des stets auftretenden Schwefels wegen die Schlacke basisch. Ein im Jahre 1864 in Westfalen erblasenes Bessemer-Roheisen enthielt 0,06 Proc. Phosphor, 0,01 Proc. Schwefel, 4,07 Proc. Silicium und 7,43 Proc. Mangan. Bei der Rolle, welche unter unseren inländischen, von Phosphor freien Erzen der Spatheisenstein spielt, kann bei diesem deutschen Bessemer-Roheisen der hohe Mangangehalt nicht überraschen, welcher denn auch lange Zeit hindurch den wesentlichsten Unterschied dem englischen Bessemer-Roheisen gegenüber bildete. Der etwas höhere Phosphorgehalt erklärt sich daraus, dass wir mit dem inländischen Material nicht unter 0,06 Proc. kommen können, da die besten Erze durchschnittlich 0,02 Proc. Phosphor, die Kokskohle aus dem Ruhrbecken mindestens 0,01 Proc. Phos-

1) Jern Kont. Ann. 1882 Heft 2.
2) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 148; Stahl und Eisen 1882 S. 220.

phor enthält, so dass im günstigsten Falle 0,04 Proc. Phosphor aus dem Erz und 0,02 Proc. aus dem Koks ins Bessemereisen gehen. Uebrigens enthielt auch das englische Bessemer-Roheisen nicht selten 0,13 Proc. Phosphor. Erst im Laufe der Jahre ist dem Verhältniss der beiden Wärmespender, Silicium und Mangan, zu einander mehr Aufmerksamkeit gewidmet worden und heute wird wohl kein Bessemer-Roheisen mehr ohne vorgeschriebene Analyse erblasen. Diese Vorschrift erstreckt sich ausser auf möglichst wenig Phosphor, Schwefel und Kupfer auf mindestens 2 Proc. Silicium, während sie in Bezug auf den Mangangehalt noch von 2 bis 5 Proc. schwankt. Es wird auch heute Bessemereisen mit 2 bis 2,5 Proc. Silicium und 4 bis 5 Proc. Mangan verarbeitet und kann man aus einem Roheisen von 2,5 Proc. Silicium- und 5 Proc. Mangangehalt noch einen gleich guten Stahl erblasen, wie mit einem gleichen Siliciumgehalt und 2 Proc. oder noch weniger Mangan. Gegen den höheren Mangangehalt spricht der grössere Abbrand und die schnellere Abnutzung des Birnenbodens. Uebrigens schwanken auch englische Marken ganz bedenklich in ihrer Zusammensetzung, mehr als man von deren Rufe erwarten sollte, da man Analysen mit 1,73 bis 5,01 Proc. Silicium und 0,22 bis 3,31 Proc. Mangan sieht.

Die Aufgabe, ein verhältnissmässig hoch silicirtes und hoch gekohltes Eisen zu erblasen in Verbindung mit vermehrter Produktion, musste nun bei unserem Hochofenbetriebe namentlich zu einer höheren Temperatur der vermehrten Windmenge und zur Vergrösserung des Ofenraumes führen. Um die Windtemperatur zu erhöhen, erfolgte zunächst die Vermehrung der Heizfläche an eisernen Heizapparaten; dann aber — und gerade das Bessemer-Roheisen war es, das hierzu den Anstoss gab, — fand im Jahre 1872 das Regenerativsystem in den Cowper'schen und Whitwell'schen Apparaten Eingang, welche in England ausgebildete deutsche Erfindungen sind. Es ist ja bekannt, dass z. B. in Hörde schon im Jahre 1866 und schon im Jahre 1864 in Troisdorf solche Apparate in Betrieb waren, welche unbedingt als das Modell für die englische Erfindung gelten müssen. Hatten die ersten Whitwell-Apparate bei etwa 7 Meter Durchmesser und 9 Meter Höhe etwa 1000 Quadratm. Heizfläche, so blieb man auch bei dieser nicht gar lange stehen und heute werden diese Apparate 16 bis 18 Meter und wohl noch höher gebaut. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass für unsere heutigen Produktionsverhältnisse diese Apparate vor den eisernen Röhrenapparaten überwiegende Vortheile bieten, wenn auch bei diesen die benutzbare Windtemperatur wohl nicht regelmässig über 600° hinausgeht. Zur Vermehrung der Produktion, welche in unerwartet hohem Grade nach dem Kriege 1870/71 für unsere Hochöfen sich als geboten erwies, musste die Erfahrung als Richtschnur dienen, dass man mit den bis dahin betriebenen Oefen von durchschnittlich etwa 170 Kubikm. Inhalt wesentlich mehr als 40 Tonnen graues Bessemer-Roheisen in 24 Stunden mit ökonomischem Erfolge zu erzeugen nicht im Stande war, d. h. die Erkenntniss, dass man für 1 Tonne Bessemer-Roheisen in 24 Stunden min-

destens 4 Kubikm. Ofenraum nöthig hatte, musste dazu führen, neben der Verstärkung der Gebläsekraft von 200 auf 500 Kubikm. und mehr für Ofen und Minute und Erhöhung der Windtemperatur auch grössere Oefen anzuwenden; so entstanden anfangs der 70er Jahre jene erweiterten Neuzustellungen und neuen Hochöfen bis zu 400 Kubikm. Inhalt, die denn auch mit Leichtigkeit ihre Produktion auf 100 Tonnen täglich steigerten. Man erreichte damit ja noch nicht entfernt die Grösse der englischen Hochöfen von 700, ja 1100 bis 1200 Kubikm. aus dem Jahre 1870; die Produktion solcher Kolosse hat sich bekanntlich durchaus nicht proportional ihrer Grösse gehoben (vgl. S. 69). Hand in Hand mit diesen Fortschritten ging eine Umschau nach den hochhaltigen, von Phosphor freien Erzen, deren Einfuhr aus Spanien, Afrika u. s. w. seitdem immer gewaltiger wurde. Mit dem gesteigerten Verbrauch dieser Erze verknüpft sich ein Fortschritt der Hochofentechnik. Bis dahin bestand fast allgemein die Anschauung, dass zur Sicherung eines hinreichenden Siliciumgehaltes in Bessemer-Roheisen es unumgänglich nothwendig sei, das Verhältniss des Roheisens zur Schlacke mindestens nicht über 1 : 1 hinausgehen zu lassen; man glaubte sich genöthigt, das hohe Ausbringen reichhaltiger Erze durch Zuschlag kieseliger Rotheisensteine und armer Brauneisensteine zu diesem Zwecke zu mässigen. Heute wissen wir, dass wir auch bei nur 0,6 Schlacke auf 1 Roheisen z. B. ein vorzüglich silicirtes und gekohltes grobkörniges Bessemereisen erblasen können. Soll freilich der Siliciumgehalt regelmässig über 5 Proc. betragen, das erhaltene Eisen Ferrosilicium sein, dann greift man zweckmässig auf ein hohes Schlackenverhältniss zurück. Die Frage der Beschaffung der Bessemererze musste, nachdem die Erfahrung mehr und mehr Platz griff, dass namentlich beim Bessemer-Roheisenbetriebe die durchweg Mangan haltige basische Schlacke das Roheisen vor dem Schwefel durch Ueberführung desselben in die Schlacke fast absolut schützt, dazu führen, ältere Versuche zur Verhüttung der Schwefelkiesabbrände von den Schwefelsäurefabriken, welche vollständig von Phosphor frei, aber mehr oder weniger noch Schwefel haltig sind, wieder aufzunehmen. Der Erfolg war der, dass seit Mitte der 70er Jahre jährlich Tausende von Tonnen dieser Abbrände auf Bessemereisen verhüttet werden. Einschränkend wirkt beim Verbrauch allerdings die Staubform, insbesondere der der Kupferextraction unterworfenen Abbrände spanischer Kiese und der hohe Zinkgehalt eines Theiles unserer inländischen Kiese. Von den Abbränden der älteren Haldebestände chemischer Fabriken sind 20 Proc. der Erzmischung verhüttet worden, ohne in dem noch grauen Bessemer-Roheisen mehr als Spuren von Schwefel zu finden, obwohl diese Abbrände noch etwa 6 Proc. Schwefel enthielten, also in der Mischung auf 100 Eisen etwa 2,5 Proc. Schwefel kommen. Es konnte nicht ausbleiben, dass die Darstellung des Bessemer-Roheisens, in Verbindung mit der allgemeinen Vermehrung der Produktion für den Ofen sich besonders noch in Bezug auf die Haltbarkeit der Zustellungen geltend machen musste. Bedingt schon die be-

deutend höhere Temperatur beim Erblasen von Bessemer-Roheisen gegenüber dem von weissem Puddeleisen eine schnellere Abnutzung der feuerfesten Wandungen, so mussten diese noch mehr abgenutzt werden, als sie den Angriffen des doppelten und mehrfachen der früheren Massen von der höheren Temperatur ausgesetzt wurden. So sehen wir denn, dass seit der Einführung des Bessemer-Roheisens die durchschnittliche Haltbarkeit unserer Hochofenzustellung schnell abgenommen hat. Dass das beste feuerfeste Material Wasser, ist ein alter Satz und so finden wir bei den in Rede stehenden Oefen von der Wasserkühlung den umfassendsten Gebrauch gemacht, sowohl bei den Schächten, als auch dem Gestell und der Rast. Das Einmauern der Schächte wurde vollständig fallen gelassen und die vorhandenen dieser Bauart mussten, um sich zu erhalten, innerhalb des Mauerwerkes freigelegt werden. Hilgenstock hat von der Kühlung durch Bespritzen des offenen Kühlraumes bei den Windformen Gebrauch gemacht.

Wenn man nun heute unter Bessemer-Roheisen ein Eisen versteht mit weniger als 0,1 Proc. Phosphor und 0,05 Proc. Schwefel, 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer, mindestens 2 Proc. Silicium, 2 bis 3 Proc. und mehr Mangan und 3,5 bis 4,5 Proc. Kohlenstoff und berücksichtigt, dass die Darstellung dieses Eisens des hohen Siliciumgehaltes wegen einen erhöhten Koksaufwand wie graues Eisen überhaupt erfordert, dass die Beschaffung der nöthigen von Phosphor freien Erze die Masseneinfuhr ausländischer Erze herbeiführte und dass für den Hochofenmann der Betrieb auf Bessemereisen den schnellen Ruin neuer Zustellungen bedeutet und eine Vermehrung der Produktion ganz besonders die Vergrösserung der Oefen bedingte, so bietet das Thomas-Roheisen und dessen Darstellung in allen Punkten fast ein anderes und meist entgegengesetztes Bild. Als es im Jahre 1879 feststand (in Hörde wurde die erste Thomas-Hitze am 22. September 1879 geblasen), dass man durch den basischen Process die Phosphorsäure auch beim Bessemern in die Schlacke bringen und den Stahl oder das Flusseisen vor dem Phosphor schützen kann, da musste man sich sofort sagen, dass der Phosphor bei dem neuen Process an Stelle des Siliciums einen Theil des nöthigen Brennstoffes bilden werde. In der That unterlag es gar bald keinem Zweifel mehr, dass das zum Entphosphoren gute Eisen nicht mehr grau zu sein brauchte und nicht länger dauerte es, den Charakter dieses Eisens ganz genau umschreiben zu können, mindestens ebenso genau wie den des Roheisens für den sauren Process, d. h. 2 bis 3 Proc. Phosphor, 2 bis 2,5 Proc. Mangan, 2,5 bis 3,5 Proc. Kohlenstoff, unter 1 Proc. Silicium, möglichst wenig Schwefel, jedenfalls unter 0,1, da ja beim basischen Process nur die Hälfte etwa entfernt wird. Für den Hochofenmann bedeutet diese Analyse — beim Phosphor das Komma nur um 1 Stelle nach links gedrückt — ein gutes mässig strahliges Puddeleisen, was für den Hochofenbetrieb besonders betont werden muss, bei den vielfachen Erörterungen über den Entphosphorungsprocess aber noch nicht hinreichend hervorgehoben ist. Der Hochofenbetrieb auf

Thomaseisen ist der einfachste und günstigste, den wir kennen. Die angegebene Zusammensetzung sagt, dass das Thomaseisen weit über Treibeisen stehen soll, dass also der Hochofengang so warm geführt werden kann und muss, um Rohgang, wenn keine ausserordentlichen, nicht vorher zu erkennenden Störungen eintreten, vollständig auszuschliessen. Andererseits darf das Eisen mehr strahlig und halbirt fallen, ohne an seiner Qualität irgendwie Einbuse zu erleiden. Es ist klar, welcher ausserordentliche Abstand zwischen dem Erblasen eines solchen Eisens und dem des grauen Bessemereisens mit garantirtem Siliciumgehalt liegt. Die Angabe, dass die Phosphorsäure der Erze schwer reducirbar sei, kann Hilgenstock nicht bestätigen. Jedenfalls ist bei den Phosphormengen, welche beim Thomaseisen in Betracht kommen, die Affinität des Phosphors zum Eisen in hoher Temperatur zu gross, als dass die Phosphorsäure nicht mit Leichtigkeit reducirt und der Phosphor in's Roheisen übergeführt werden sollte. Allerdings erfordert die vorhandene Phosphorsäure ihr Aequivalent Kohlenstoff in Gestalt von Kohlenoxyd zur Reduction und von der Hochofenschlacke der Ilseder Hütte ist es ja längst bekannt, dass man in ihr bis zu 0,5 Proc. nachweisen kann. Dass in dem entsprechenden Gichtstaub auch 0,44 Proc. Phosphor gefunden wurden, ist erklärlich. Wir dürfen daher im Allgemeinen sagen, dass die Phosphorsäure der Erze beim Erblasen von Thomaseisen noch vollständig reducirt wird, und sind somit in der Lage, aus dem Phosphorgehalt der Erze den des Thomaseisens ziemlich genau im Voraus bestimmen zu können.

Die Darstellung des Thomaseisens erfordert nicht entfernt so viel Ofenraum wie die des Bessemereisens. Muss man für letzteres 4 Kubikm. für 1 Tonne in 24 Stunden rechnen, so kommt man für Thomaseisen mit 2,5 bis 3 Kubikm. aus und man erbläst täglich 100 Tonnen Thomaseisen in einem Ofen von nur 250 bis 300 Kubikm. mit demselben ökonomischen Erfolge wie dieselbe Menge Bessemereisen im Ofen von 400 Kubikm. Inhalt. Es ist daher fraglich, ob es überhaupt noch zweckmässig sei, Oefen auf mehr als 100 Tonnen tägliche Produktion zuzustellen, wenn es Thatsache ist, dass eine weitere Erhöhung der Oefen keine entsprechende Verminderung des Koksverbrauches zur Folge gehabt hat (vgl. S. 63). Es ist in den Erörterungen über die Kosten des Thomasverfahrens vielfach die Frage berührt worden, um wie viel das Thomaseisen billiger darzusellen ist als das Bessemereisen; Hilgenstock möchte den Unterschied bei jetzigen Rohmaterialpreisen auf 22 bis 23 Mark für 1 Tonne angeben. Das Thomaseisen erfordert mindestens 400 Kilogrm. Koks für 1 Tonne weniger als das Bessemereisen, welche 4 bis 5 Mark kosten und für Erze und Kalksteine 18 Mark. Es ist dabei nicht berücksichtigt, dass bei Thomaseisen ausserdem bei sonst gleichen Betriebsmitteln die Löhne und Betriebsunkosten erheblich geringer sind als bei Bessemerroheisen.

Massenetz hebt bei Besprechung dieses Vortrages hervor, dass die Rheinisch-westfälische Roheisenindustrie nicht concuriren kann mit

dem ungemein billigen, allerdings auch schlechteren englischen Eisen. Als die Giesserei-Roheisenproduktion von 8 Werken dieses Bezirkes aufgenommen wurde, da ist von diesen Werken in der bewussten Absicht vorgegangen worden, dem schottischen Eisen Concurrenz zu machen; es wurde von vorn herein auf den vergeblichen Versuch verzichtet, das Cleveland-Eisen zu ersetzen. Der westfälische Hochofentechniker ist verurtheilt, mit einer ganzen Musterkarte von zum grösseren Theil weit hergeholten Erzen zu arbeiten, und durch die mannigfaltige und wechselnde Zusammensetzung dieser Erze wird der Hochofenbetrieb sehr erschwert und sind wir deshalb den Engländern gegenüber bezüglich der Massenproduktion zurückgeblieben. Die Technik des Hochofenbetriebes ist dagegen nirgends besser ausgebildet als in Deutschland.

Wo wie im Clevelanddistrikt oder in Luxemburg nur eine oder zwei Erzsorten von gleichmässiger Zusammensetzung und gleichbleibendem Aggregatzustand verarbeitet werden, da haben sich typische Formen der Hochöfen ausgebildet und es werden im Wesentlichen von einzelnen Hütten nur die Grössenverhältnisse überhaupt geändert. Bei uns aber spricht der Aggregatzustand der Erze, die Tragfähigkeit der Koks und die verlangte Eisenqualität bezüglich der den Hochöfen zu gebenden Form und des Fassungsraumes ein gewichtiges Wort mit. Das Verhältniss zwischen der Weite von Gicht, Kohlensack und Gestell ist ganz anders zu wählen, wenn auf Mangan haltiges Puddelroheisen, als wenn auf Giessereiroheisen oder Bessemerroheisen gearbeitet werden soll. Die Hochofentechniker werden sich daher Rechenschaft geben müssen, welche Form sie ihrem Hochofen geben wollen, wenn sie auf eine bestimmte Qualität Eisen hinzuarbeiten haben. Auch auf den Erfolg der Windheizapparate übt die Zusammensetzung der Erze einen nicht zu unterschätzenden Einfluss aus, sowohl bezüglich der Menge als der chemischen Wirkung des Flugstaubes. Wenn man Erze von ziemlich hohem Mangangehalt in mit Whitwell'schen oder Cowper'schen Apparaten versehenen Hochöfen verarbeitet, so sinkt der Erfolg dieser im Uebrigen vorzüglichen Heizapparate sehr rasch und die theilweise Verschlackung des feuerfesten Materials dieser Apparate macht häufige, zeitraubende und kostspielige Reparaturen nothwendig. Es ist ferner wichtig, gerade die Form der Hochöfen zu berücksichtigen, weil die Produktion von weissem Roheisen in grossen Massen heute wieder mehr in den Vordergrund tritt. Man hat in den letzten Jahrzehnten darauf hingearbeitet, möglichst viel graues Roheisen unter möglichst günstigen Bedingungen zu erzielen. Die Zukunft wird dahin führen, dass man die andere Frage zu lösen sucht: unter welchen günstigen Bedingungen man möglichst viel weisses Roheisen in den Hochöfen erzielt. Die Frage nach der zweckmässigen Maximalhöhe der Hochöfen lässt sich für unsere Verhältnisse dahin beantworten, dass wir bei einer Höhe zwischen 20 und 23 Meter stehen bleiben müssen; darüber hinaus werden wir voraussichtlich keinen Vortheil haben. Wenn wir weisses Roheisen machen

wollen, so werden wir keine Hochöfen mit weiter Gicht und verhältnissmässig engem Kohlensack und engem Gestell construiren dürfen, sondern wir werden uns zweckmässig der älteren Form anpassen müssen und enge Gicht, weite Kohlensäcke und weites Gestell verwenden. Beim Arbeiten auf graues Roheisen dagegen kann die Gicht erweitert und muss, wenn wir mit möglichster Oekonomie des Brennstoffverbrauches arbeiten wollen, der Raum zwischen den Formen enger gehalten werden, als wenn wir weisses Eisen erzeugen wollen. Die neueren in Westfalen gebauten grossen Hochöfen, welche auf graues Eisen vortrefflich arbeiten, haben beim Erblasen von weissem Eisen vielfach wenig günstige Resultate geliefert.

Fehland bemerkt dazu, dass der Ofen in Geisweid gleiche Weite im Kohlensack und an der Gicht, also cylindrischen Schacht, abweichend von allen siegerländischen Oefen, hat. Er liefert oft in demselben Monate Bessemer-, Spiegel- und Puddeleisen, welche doch Erze sehr verschiedener Natur erfordern, unter sehr günstigem Koksverbrauche. Ueber die Form dieses Ofens hat man sich allerdings vielfach aufgehalten; doch scheint derselbe jetzt einer der besten des Siegerlandes zu sein.

Herstellung eines an Silicium reichen Roheisens. Um ein für die Herstellung von Stahl nach dem Siemens-Martin-Verfahren geeignetes 7 bis 12 Proc. Silicium enthaltendes Roheisen herzustellen, will A. Crawford in Glasgow (Oesterr. P. v. 24. Dec. 1881) der Beschickung für den Hochofen Bessemerschlacken zusetzen, welche etwa 50 Proc. Kieselsäure, aber wenig Phosphor und Schwefel enthalten.

Herstellung von Stahl und Eisen mit Hülfe von Wassergas. Bull[1]) verwendet hierzu einen kleinen Hochofen von 2 Meter Durchmesser und 7 Meter Höhe mit Roots Gebläse und 4 Coopers Lufterhitzern, ferner 8 Wassergasgeneratoren. Bei einem Probeschmelzen in Seraing hatten die Produkte folgende Zusammensetzung

	October						November			
	24	26	27	28	29	31	1	2	3	4
Silicium	2,30	3,40	2,20	1,83	1,—	0,40	0,24	0,25	0,30	0,15
Schwefel	1,35	1,60	1,02	0,61	0,60	—	0,33	0,37	0,55	0,50
Phosphor	1,65	1,70	1,70	1,76	0,70	1,55	1,10	1,75	1,35	1,30
Mangan	0,10	—	0,30	—	—	—	—	—	—	—
Geb. Kohlenstoff	—	—	1,10	—	0,52	—	2,30	1,73	1,77	1,20
Graphit	—	—	0,17	—	—	—	0,25	0,25	0,25	0,25

Die Betriebsresultate dieses Probebetriebes in Seraing werden wie folgt hingestellt:

1) Stahl und Eisen 1882 S. 326.

	Produktion von Eisen in 24 Stunden Kilogrm.	Ausbringen aus den Erzen	Produktion für 100 Kilogr. Koks, verbraucht im Hochofen und den Gaserzeugern
Während des Betriebes als gewöhnlicher Hochofen also			
ohne Wassergas	645	25	13½
mit Wassergas	3534	29	38½

Der Versuch musste wegen zu starker Abkühlung des Ofens unterbrochen werden. Bull will nun die Erze auf 300°, den Wind sogar auf 1500° vorwärmen, die Gase sollen angeblich mit 2000° in den Ofen treten, Angaben welche ebenso vorsichtig aufzunehmen sind, als die, dass das mit 600° in den Ofen tretende Wassergas enthalten habe

Wasserstoff	32,50 bis 37,50 Proc.	
Kohlenoxyd	39,00 „ 34,50	
Kohlensäure	0,50 „ 3,00	
Sauerstoff	3,50 „ 3,00	
Stickstoff	24,50 „ 22,00	

Einen zur Herstellung von Eisen, Stahl, Glas u. dgl. bestimmten Drehofen beschreibt G. Duryee[1]) in Newyork (D. R. P. Nr. 15 356).

Die direkte Darstellung von Eisen aus den Erzen bespricht Särnström[2]) (vgl. J. 1881. 76). Nach weiteren Mittheilungen von R. J. Anderson[3]) über die direkte Eisenerzeugung in Amerika[4]) mittels Siemens'scher Drehöfen (vgl. J. 1880. 33). Die Hütte der in Pittsburg gegründeten Siemens-Anderson-Steel-Company hat in Höhe der Absturzbühne der die Hütte berührenden Baltimore-Ohio-Eisenbahn vier Blake'sche Steinbrecher, welche Erz, Kohle und Kalkstein bis auf Graupengrösse zerkleinern. Paternosterwerke führen das zerkleinerte Material in eine Reihe von Kasten, deren untere Auslassöffnungen 3,35 Meter über der Hüttensohle liegen. Jeder Ofen besitzt 2 Regeneratoren und 2 Gaserzeuger. Die Regeneratorkammern sind 6,4 Meter hoch, 3,05 Meter lang und 2,33 Meter breit. Die Oeffnung, durch welche das Gas in den Drehofen eintritt, hat eine ovale Gestalt von 0,91 Meter Länge und 0,33 Meter Höhe. Ueber dieser Oeffnung liegen noch 2 halbmondförmige Züge, von denen jeder mit einem Regenerator in Verbindung steht. Durch den einen tritt die in einem der Regeneratoren erhitzte Luft, verbrennt das aus der unteren Oeffnung kommende Gas, worauf die verbrannten Gase durch den anderen Regenerator zu der gemeinschaftlichen 27 Meter hohen Esse gehen. Der Drehofen besitzt einen

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *218.
2) Iron 19 S. 467 und 483.
3) Engineering Mining Journ. 32 S. 431.
4) Vergl. auch Dingl. polyt. Journ. 245 S. 29; Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 117 und 379.

25 Millim. starken, cylindrischen, doppelt vernieteten Mantel und gusseiserne Kopfstücke. Die lichte Länge des Mantels beträgt 3,65 Meter, der lichte Durchmesser 3,35 Meter. Die Ausmauerung besteht aus 0,11 Meter hohen Steinen, auf welchen eine Erzschicht eingeschmolzen ist. An der Kopfseite des Drehofens liegen die Arbeitsöffnung mit der Einsatzthür und 3 Schlackenabstiche. Die Bewegung des Drehofens bewirkt eine zweicylindrige Dampfmaschine mit 0,35 Meter Hub- und 0,20 Meter Cylinderdurchmesser. Der Drehofen wird von zwei Paar Stahlrädern getragen, von welchen das hintere Paar auf Rollen läuft, um den durch Temperaturdifferenzen bedingten Längenausdehnungen des Mantels gerecht zu werden. Beim Beschicken der Oefen wird die oben erwähnte Rinne in die Beschickungsöffnung eingeführt und werden sodann 2500 Kilogrm. Erz, 600 bis 800 Kilogrm. Kohlen und wenn nöthig bis zu 200 Kilogrm. Zuschlagsmaterial in das Ofeninnere gestürzt. Nachdem der Ofen unter fortwährender Drehung während 8 Stunden geheizt worden, ist die Reduction des Erzes beendet und wird nun die Schlacke in eiserne Wagen abgestochen. Sodann werden die einzelnen Luppen, welche oft von sehr unregelmässiger Gestalt sind, herausgenommen und unter dem Hammer gezängt. Das Gewicht der Luppen schwankt zwischen 88 und 113 Kilogrm. und beträgt das Ausbringen 47 bis 53 Proc. des eingesetzten Erzes. Der Grund für das geringe Ausbringen ist nach der folgenden Analyse in dem hohen Kieselsäure- und dem geringen Kalkgehalt der Erze zu suchen. So enthielt z. B. ein in Pittsburg verhüttetes Erz aus Canada: 12,07 Proc. Kieselsäure, 9,24 Proc. Kalk, 52,21 Proc. metallisches Eisen, 3,75 Proc. Thonerde und 0,03 Proc. Phosphor. Die aus diesem Erze hergestellten Luppen enthielten 82,570 Proc. Eisen, 0,006 Proc. Phosphor, 0,021 Proc. Schwefel und 16,950 Proc. Schlacke. Das Entleeren eines Ofens dauert eine Stunde, so dass eine Hitze 9 Stunden in Anspruch nimmt. Der Kohlenverbrauch für 1 Tonne Luppen beträgt 3,25 Tonnen, den Bedarf für die Gaserzeuger und Dampfkessel mit eingerechnet. Die Luppen werden als Zuschlagsmaterial für die Flammofen-Flussstahlerzeugung verwendet. Die folgenden Analysen geben die Zusammensetzung verschiedener Erze und Schlacken von dem in Towcester in England ausgeführten Siemens'schen Processe:

	Towcester Erze			Gebrannter	Schlacke nach	
	A	B	C	Kohleneisenst.	1. Abst.	2. Abst.
Eisenoxyd	52,04	54,1	50,4	74 bis 80	46,95	49,24
Eisenoxydul	Spur	Spur	Spur	8 bis 16	—	7,05
Manganoxyd	0,223	—	0,112	Spur	0,49	Spur
Thonerde	8,76	12,7	14,1	—	16,50	20,40
Kieselsäure	16,3	12,3	15,3	2 bis 3	28,10	18,10
Kalk	—	—	—	3	2,09	Spur
Phosphorsäure	2,4	2,15	2,1	1 bis 1,3	5,22	3,465
Schwefel	6,033	Spur	Spur	0,3 bis 0,6	1,03	0,408
Kohlensäure u. Wasser	19,5	14,8	16,3	—	—	—
Magnesia	—	—	—	2 bis 3	—	—
Summe	97,296	96,05	98,312	—	100,38	99,363

Das hieraus gewonnene Luppeneisen enthielt:

Eisen	99,710
Kohlenstoff	0,120
Silicium	0,065
Schwefel	0,027
Phosphor	0,074
Mangan	Spur
	100,005

Zur direkten Darstellung von Eisen und Stahl werden nach Ph. S. Justice in London (D. R. P. Nr. 17221) die zur Verwendung kommenden Gemische aus Eisenerzen oder eisenhaltigen Stoffen, Kohle und schlackenbildenden Substanzen in die Form von Rohrstücken mit durchlochten Wandungen oder ohne solche gepresst. Die so geformte Masse bewirkt bei der nachherigen Erhitzung eine vollkommenere Reduction der Eisenoxyde, als dies bei Anwendung dichter Stücke möglich ist (vgl. J. 1881. 21).

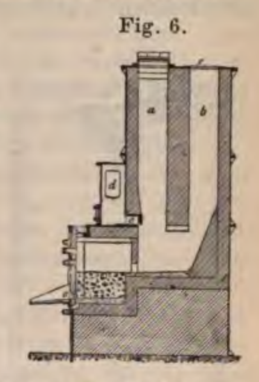
III. *Eisengiesserei* [1]).

Der Umschmelzcupolofen von Heinr. Krigar in Hannover (*D. R. P. Nr. 15919) unterscheidet sich von den bekannten Krigar'schen Cupolöfen mit besonderem Sammelraum dadurch, dass er zwei Schächte zur Aufnahme getrennter Beschickungssäulen besitzt. Der obere luftdicht zu verschliessende Schacht *a* (Fig. 6) nimmt die Brennstoffe, der offene Schacht *b* das Roheisen auf. Von dem Windkasten *d* aus wird durch die Düse *c* Wind in das Brennmaterial geblasen. Die brennen-

1) Das Alterthum kannte das Giessen des Eisens nicht; das späte Mittelalter sah es erst in beschränkte Aufnahme kommen. Die älteste Nachricht, welche darüber vorhanden ist, besagt, dass 1490 eiserne Oefen in Elsass gegossen wurden. Gusseiserne Kanonen sind 1547 in England, 1626 auf dem Harz, 1667 in Preussen verfertigt worden. Die erste eiserne Brücke wurde 1773 in England, in Deutschland 1794 gebaut. Für Hochbauten fand der Eisenguss zuerst in dem Londoner Industriepalast 1851 im Grossen Anwendung; in Bayern 1854 in dem Münchener Glaspalaste. Der Statuenguss aus Eisen nahm um 1780 sein Entstehen auf der Eisenhütte Lauchhammer. Der Feinguss für Schmucksachen und andere Galanteriewaaren wurde zuerst von der seit Anfang dieses Jahrhunderts bestehenden k. Eisengiesserei in Berlin betrieben. In früherer Zeit wendete man zum Eisenguss nur Lehmformen an. Der Ursprung der Sandformerei ist nicht genau zu bestimmen; auf dem Eisenwerke des Harzes wurde noch 1766 nur in Lehm geformt. In Frankreich datirt die Sandformerei für Eisenguss aus dem Ende des 18. Jahrhunderts. Das Gusswerk früherer Zeit wurde ausnahmslos aus dem Hochofen gegossen; das gegenwärtig die Oberhand behauptende Umschmelzen des Roheisens für Giessereizwecke hat sich spät Bahn gebrochen. Das Adouciren der Eisengüsse oder die Darstellung hämmerbaren Eisengusses wurde schon zu Anfang des 18. Jahrhunderts versucht; eine praktische Bedeutung gewann der schmiedbare Eisenguss von 1804 an, in welchem Jahre Lucas in England auf dessen Herstellung ein Patent nahm. In Deutschland hat diese Erfindung seit 1829 Eingang gefunden. (Nürnberger Ausstellungscatalog.)

den Gase durchstreichen die Roheisensäule und treten am oberen Ende von *b* aus dem Ofen aus. Das niederschmelzende Eisen sammelt sich in dem Vorherd mit bekannter Einrichtung und kann bei *o* abgestochen werden. Natürlich kann der Ofen auch zum Umschmelzen von anderen Materialien dienen. — L. M. F. Bresson in Lyon (*D. R. P. Nr. 19051) beschreibt einen Cupolofen mit Gasfeuerung, — F. Oberstadt[1]) einen Giessofen mit Trockenkammer, — R. M. Daelen[2]) die Giessvorrichtungen in den Stahlwerken.

Fig. 6.



Ueber die chemischen Vorgänge beim Tempern der schmiedbaren Gusswaaren berichtet K. List[3]), dass auch beim Tempern die Entstehung eines schmiedbaren Produktes auf einer durch das Eisenoxyd hervorgebrachten Entkohlung beruhe, also im Wesentlichen die Folge eines Frischprocesses sei, ja dass diese Wirkung so weit gehe, dass das Temperpulver selbst in geschmeidiges Eisen übergeführt werde. Besonders bemerkenswerth ist, dass in das durch die Reduction entstandene Eisen Kohlenstoff übergegangen ist, dass also hier eine ausgleichende Wanderung der Kohlenstoffmoleküle in den festen Massen stattzufinden scheine, wie sie bei der Bildung des Cementstahls vor sich geht. Ob, wie es den Anschein hat, auch das Silicium und der Schwefel (vielleicht auch der Phosphor) aus dem Roheisen in das reducirte Eisen übergehen, müssen weitere Untersuchungen ausweisen. — Die Fischer'sche Weicheisen-Gesellschaft in Traisen (*D. R. P. Nr. 14885) construirte einen Eisentemperofen für ununterbrochenen Betrieb[4]).

Verfahren zum Entkohlen des Gusseisens. Um die beim Glühen der Gusswaaren in Eisenoxyd auftretenden Uebelstände zu verhüten, schlägt E. Körting in Wien (Oesterr. P. vom 20. Sept. 1880) vor, die Eisengusssachen in einem Kohlensäurestrome zu glühen. Hierbei entzieht die Kohlensäure dem Eisen Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd, welches entweicht.

Die Dichtigkeit und Gleichmässigkeit der Flusseisengüsse bespricht R. M. Daelen[5]). Nach Versuchen von Chernoff[6]) über die verschiedenen in den Flusseisen- und Stahlgüssen vorkommenden Undichtigkeiten oder Hohlräume, entstehen die dicht unter der von der Coquille berührten Oberfläche befindlichen, meistens grösste

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *53.
2) Stahl und Eisen 1882 S. 152.
3) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 100.
4) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 243 S. *407.
5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. *257.
6) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 239 S. 136.

Reihe von Blasen *a* (Fig. 7) bei der Erstarrung der äusseren Kruste, und einzelne Blasen stehen in Verbindung mit der äusseren Atmosphäre. Die ferner im Innern vertheilten Blasen entstehen während der fortschreitenden Erkaltung, haben eine birnenförmige, mit der Spitze nach aussen gekehrte Gestalt und bilden die Reihe *b*, während die das sogenannte Lunkern bezeichnenden Hohlräume *c* in der Mitte des Gusses liegen und von oben nach unten abnehmen. *a* und *b* entstehen durch die Ausscheidung der im flüssigen Metall aufgelösten Gase *c* infolge der Verdichtung des Eisens beim Uebergang in den festen Aggregatzustand. Gegen die Bildung der Gase ist mit mehr oder minder Erfolg Mangan, Silicium und Magnesium verwendet (vgl. S. 98). Gegen das „Lunkern“, eine nur auf physikalischen Ursachen beruhende Erscheinung, sind natürlich chemische Mittel niemals in Vorschlag gebracht worden; dasselbe kann nur dadurch vollkommen beseitigt werden, dass ein sogenannter verlorener Kopf aufgegossen wird, dessen Inhalt, wie bei der Herstellung schwerer Stücke aus Gusseisen, durch Nachfüllen und Pumpen so lange flüssig erhalten wird, bis das Innere des eigentlichen Blockes oder Formstückes vollkommen erstarrt ist, ein Nachsaugen also nicht mehr stattfindet. Wenn es richtig ist, dass die im Eisen auch nach der Erstarrung in Lösung bleibenden Gase keinen schädlichen Einfluss auf die Festigkeit und Zähigkeit ausüben, so ist es ohne Zweifel auch richtig, den Austritt der Gase aus der Lösung beim Erstarren durch eine äussere Einwirkung zu verhindern, und dies geschieht durch die Ausübung eines Druckes auf das flüssige Metall. Daelen beschreibt namentlich die Anwendung von Wasserdampf (vgl. J. 1881. 59).

Fig. 7.



Das Verfahren von F. A. Krupp in Essen (*D. R. P. Nr. 17 056), dichte Güsse von Metallen aller Art, z. B. Eisen, Stahl, Kupfer, Bronze u. dgl. zu erzeugen, besteht darin, dass die gleich nach dem Giessen dicht zu verschliessende Form mit einem Behälter in Verbindung gesetzt wird, welcher eine unter gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur gasförmige Substanz, z. B. Kohlensäure, in tropfbar flüssigem oder festem Zustand enthält. Unmittelbar nach dem Giessen wird das Metall mit einem schlechten Wärmeleiter, Sand, Erde oder Schlacke u. dgl. bedeckt, dann wird die Form schnell dicht verschlossen und das Ventil am Gasbehälter geöffnet. Das Gas strömt mit grosser Geschwindigkeit in die Form ein und übt auf das flüssige Metall den gewünschten Druck so lange aus, bis im Guss kein Bestreben zur Bildung irgend welcher Hohlräume mehr vorhanden ist. Dieses Verfahren ist für alle

Arten des Giessens anwendbar und eignet sich in gleicher Weise für das Giessen von oben, wie für das Giessen von unten. Die Höhe des Gasdruckes hängt wesentlich von der Temperatur des verwendeten flüssigen oder festen Gases ab und kann durch Zuführen oder Entziehen von Wärme innerhalb bestimmter Grenzen beliebig regulirt werden. Der von der flüssig gemachten Kohlensäure ausgeübte Druck wächst z. B. nach bekannten Angaben bei 15° bereits auf 52, bei 35° auf 82 Atmosphären; nach den neuerdings angestellten Versuchen steigt dieser Druck bei 100° auf etwa 400 und bei 200° sogar auf 800 Atmosphären.

Zur Herstellung dichter Bessemerstahlblöcke wird nach H. Tholander in Forsbecke (D. R. P. Nr. 16479) über dem geschmolzenen Metall vor dem Ausfluss desselben in die Gussform eine Luftverdünnung erzeugt, damit die im Eisen enthaltenen Gase entweichen [1].

Härten der Metalle durch Druck. Mit dem Ausdruck „trempe par compression" bezeichnet L. Clémandot [2]) ein neues Behandlungsverfahren der Metalle, insbesondere des Stahles, welches darin besteht, dass man das Metall bis zur Kirschrothglut erwärmt, in diesem Zustande einem starken Drucke aussetzt und bis zu seinem vollständigen Erkalten unter diesem Drucke lässt. Dadurch erlangt das Metall vor allen Dingen eine ausserordentliche Härte, eine derartige moleculare Zusammenziehung und Feinheit des Kornes, dass es durch Politur das Ansehen des polirten Nickels erhält. Ferner erlangt der gepresste Stahl, ebenso wie der auf gewöhnliche Weise gehärtete, die Fähigkeit, permanenten Magnetismus anzunehmen. Die unter den genannten Bedingungen bewerkstelligte Pressung des Stahles ist nach Clémandot ein der Härtung vollkommen ähnlicher Vorgang. Das Kaltschmieden ändert wohl auch den Molecularzustand des Metalles, aber die Wirkung des mit Hilfe der hydraulischen Presse erzielten Druckes ist, wie Proben zeigen, weitaus kräftiger.

Lan [3]) bemerkt hierzu, dass wesentlich dieselben Erfahrungen auf dem Hüttenwerk Saint-Jacques in Montluçon (Allier) gemacht seien, wo seit 6 Monaten der gegossene, noch flüssige Stahl einem Druck von 1000 bis 1500 Atm. mittels hydraulischer Presse ausgesetzt werde, ein Verfahren, welches Withworth schon früher [4]) anwendete. Die in Folge dieses ausgeübten Druckes erzielte Härtezunahme tritt um so deutlicher hervor, je grösser der Kohlenstoffgehalt des Stahles ist; sie wird unmerklich, wenn der Kohlenstoff unter 0,5 Proc. sinkt. Um das Verhalten des Kohlenstoffes hierbei festzustellen, wurden aus einer Pfanne Stahlgranaten gegossen und hiervon einige dem hohem Druck ausgesetzt, andere nicht. Es wurden nun von beiden Sorten Proben 23 Centim. (A), 43 Centim. (B), 63 Centim. (C) und auf der anderen

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 243 S. *404.
2) Compt. rend. 94 S. 703.
3) Compt. rend. 94 S. 952.
4) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 225 S. *423; 239 S. 137.

Seite der Granate 46 Centim. vom Boden (D) genommen und in diesen der Gesammtkohlenstoff nach Boussingault, der gebundene Kohlenstoff nach Eggertz bestimmt:

	Gepresst	Nicht gepresst
Gesammtkohlenstoff	0,70 Proc.	0,70 Proc.
Gebundener Kohlenstoff A . .	0,60	0,49
B . .	0,56	0,50
C . .	0,55	0,47
D . .	0,60	0,50
Mittel . .	0,585	0,490
Graphitischer Kohlenstoff . .	0,115	0,210

Bei gleichem Kohlenstoffgehalt enthält somit, wie durch mehrere Versuche bestätigt ist, der gepresste Stahl mehr gebundenen, aber weniger freien oder graphitischen Kohlenstoff als nicht gepresster. Dasselbe Verhältniss der Härte und der Beschaffenheit des Kohlenstoffes wird erzielt, wenn an Kohlenstoff reiches Eisen oder Stahl in Metallformen oder Coquillen gegossen und rasch gekühlt wird, so dass Druck dieselben physikalischen und chemischen Wirkungen im Eisen und Stahl erzielt als rasche Abkühlung.

Dichte Stahlgüsse. Nach A. Pourcel[1]) ist die in Terre-Noire noch jetzt betriebene Fabrikation augenblicklich gerichtet auf die Herstellung grosser Gussstücke und die Methode des Anlassens und Temperns, denen das Metall unterworfen werden muss, um ihm alle die Eigenschaften zu geben, welche seiner chemischen Beschaffenheit entsprechen. Das Endziel ist die Ersetzung des Gusseisens für alle Construktionszwecke im Maschinenbau durch Stahl; doch liegt die Lösung dieser Aufgabe noch in weiter Ferne. Die Herstellung von Stahlgüssen beliebiger Form und Grösse und bestimmter chemischer Zusammensetzung, welche die Festigkeit und Dichte des Stahles mit der reinen Oberfläche und Gleichförmigkeit des Gusseisens vereinigen, ist eine schwierige Aufgabe. Vor mehr als 2 Jahren lieferte das Werk von Terre-Noire für die französische Flotte eine beträchtliche Anzahl von Kanonenringen (frettes) für 10-Centim.-Geschütze. Dieselben haben einen äusseren Durchmesser von 360 Millim., einen inneren Durchmesser von 246 Millim., eine Metalldicke von 57 Millim. und eine Höhe von 265 Millim. Die Ringe werden aus einem runden Gussblocke von 385 Millim. Durchmesser geschnitten, welcher massiv in eine eiserne Form gegossen wird, und gibt jeder Block mehrere Stücke. Das bei dieser Fabrikation befolgte Verfahren besteht darin, dass ein Block ziemlich von der geforderten äusseren Grösse des Gegenstandes gegossen wird und derselbe dann seine endgültige Form erhält, indem das überflüssige Metall mit Hilfe kräftiger mechanischer Werkzeuge ausgeschnitten wird. In den meisten Fällen besitzt das unbearbeitete Stück die Grösse, welche ein entsprechend geschmiedetes Stück haben würde; meistentheils hat man wohl etwas mehr Metall auf der Drehbank zu

1) Verhandl. des Iron and Steel Institute in Wien, 20. Sept. 1882.

entfernen. Der Gusskopf ist hierbei natürlich nicht eingeschlossen. Ein Ring mit jedem Gussblocke, bald vom Kopfe, bald vom Boden, bald von der Mitte desselben, wird ausgearbeitet, von welchem Proben für die Zerreiss- und Fallproben genommen werden. Der betreffende Ring wird etwas höher als die übrigen gemacht, nämlich 310 anstatt 265 Millim. Die Proberinge werden genau derselben Behandlung unterworfen wie alle zu demselben Gusse gehörigen, d. h. sie werden nach einer bestimmten Vorschrift erhitzt und in Oel abgekühlt. Dann wird ein Probecylinder (rondelle d'essai) von etwa 40 Millim. Höhe auf der Drehbank ausgearbeitet und zur Regierungswerkstätte geschickt, woselbst er fertig gestellt und den Fall- und Zerreissproben unterworfen wird. Der für die Fallprobe bestimmte Stab ist von quadratischem Querschnitte, von 30 Millim. Seite und 180 Millim. Länge; der Ambos wiegt 350 Kilogrm. Der Stab muss, ohne zu brechen, wenigstens 15 Schläge eines 18 Kilogrm. schweren Fallgewichtes aus einer Höhe von 2,75 Meter aushalten. Die für die Zerreissprobe bestimmten Stäbe haben 13 Millim. Durchmesser und eine Länge von 10 Centim. Die mindestens zu erfüllenden Bedingungen sind: Elasticitätsgrenze von 30 Kilogrm. für 1 Quadrat-Millim., absolute Festigkeit von 56 Kilogrm. Quadrat-Millim. und nach dem Bruche gemessene Dehnung von 14 Proc. Zwischen 2 Stäben von demselben Ringe ist eine Abweichung von 6 Kilogrm. für den Elasticitätsmodulus und von 7 Kilogrm. für die absolute Festigkeit zugelassen. Es kommen Hitzen vor, welche bei einer Bruchfestigkeit von 70 Kilogrm. und mehr weniger als 13 Proc. Dehnung ergeben. In einem solchen Falle werden die durch das Probestück repräsentirten Ringe nochmals erhitzt und in Oel gekühlt, aber bei niedrigerer als der vorher angewendeten Temperatur. Dadurch wird eine erheblich grössere Dehnung erreicht ohne wesentliche Herabsetzung der Bruchfestigkeit. Andererseits, falls die Bruchfestigkeit zu niedrig ist und die Dehnung zu hoch, wird das zweite Tempern bei einer höheren Temperatur als das erste vorgenommen. Im regelmässigen Betriebe werden alle Ringe bis zu einer gelben Oxydationsfarbe (couleur de jaune oxydant) erhitzt und bei dieser Temperatur in der Richtung ihrer Achse in ein bestimmtes Gewicht Oel getaucht. Man lässt sie im Oele abkühlen und erhitzt sie dann nochmals auf eine von hell kirschroth bis dunkel kirschroth wechselnden Temperatur, je nach der chemischen Zusammensetzung des Metalles, und taucht sie dann wiederum in ein Oelbad, worin sie bis zum Erkalten gelassen werden. Das erste Tempern verwandelt das krystallinische Korn des Stahles in ein feines, homogenes; das zweite bestimmt das der chemischen Beschaffenheit entsprechende moleculare Gleichgewicht des Metalles. Das Kühlen sollte mehr oder weniger intensiv sein, je nachdem das Metall mehr oder weniger als 0,3 Proc. Kohlenstoff und 0,5 Proc. Mangan enthält. Die chemische Zusammensetzung des für diese schwierige Fabrikation geeigneten Metalles liegt zwischen engen Grenzen. Der Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 0,28 und 0,32 Proc., der Mangangehalt zwischen

0,6 und 0,45 Proc., Schwefel ist kaum zu entdecken und der Siciliumgehalt beträgt zwischen 0,15 und 0,2 Proc. Die gebrauchte Bezeichnung Tempern (trempe) schliesst aber nicht die Idee einer Härtung ein, so dass sie richtiger durch „Eintauchen“ ersetzt würde. Für sehr grosse Gussstahlringe wird ein 2maliges Eintauchen in Oel unter den beschriebenen Bedingungen nicht genügen, sondern man wird es wahrscheinlich für nöthig finden, dieselben 2 oder 3 mal bei einer gelb oxydirenden Temperatur einzutauchen und darauf 1 oder 2 mal bei einer niederen Temperatur kirschroth oder dunkelkirschroth.

Bezüglich der Blasenräume des Stahles erinnert Pourcel daran, dass dichte Güsse von weichem Stahl mittels der Legirungen von Silicium, Eisen und Mangan mit einem Minimum von Kohlenstoff erhalten werden. Diejenigen Legirungen, welche die wesentlichen Bedingungen eines niederen Kohlenstoffgehaltes erfüllen, sind solche, in welchen Silicium und Mangan im Verhältnisse ihrer Atomgewichte gefunden werden, und ist es ihm gelungen, diese Legirungen von der gewünschten Zusammensetzung mit 13,5 Proc. Silicium und 18 Proc. Mangan herzustellen. Dieselben werden rothglühend dem Metallbade nach dem Siemens-Martin-Process unmittelbar vor dem Gusse zugesetzt. Das Verfahren ist in der That ganz dasselbe, welches bei der Fabrikation weichen Stahles mittels Ferromangans zur Ausführung kommt. Aber das Eingeben von Ferromangan in ein Bad weichen Metalles ist von einer mehr oder weniger heftigen Reaction, verbunden mit Gasentwickelung, begleitet. Bei der Zufügung der Silicium-Mangan-Legirung hingegen ist die intermoleculare Wirkung ruhig. Alles Aufkochen hört sofort auf, die Oberfläche des Bades wird ruhig und keine Gasentwickelung durch die Schlacke findet statt. Es wird allgemein zugegeben, dass das von einem Metallbade in der Mitte der Feinungs- (refining) Periode entwickelte Gas Kohlenoxyd ist. Nun ist die Zuführung von 0,003 bis 0,004 Silicium, in der Form von Siliciummangan und Siliciumeisen, genügend, sofort diese Entwickelung von Kohlenoxyd zu hemmen. Eine Probe des Metalles, genommen, ehe das Silicium zugeführt wird, ist voll von Blasen; nachher ist es vollkommen dicht und homogen. Ist dies eine rein physikalische Wirkung und ist es eine genügende Erklärung, zu sagen, dass das Silicium die Lösung des Wasserstoffes im Metalle bewirkt hat? Jedenfalls wird Kohlenoxyd vor der Hinzufügung des Siliciums entwickelt und wenig oder gar kein Wasserstoff, je nachdem Mangan in geringer Menge im Bade vorhanden oder gänzlich abwesend ist. Das Gas, welches sich so reichlich entwickelt, wenn der Stahl im Begriffe steht, in der Form fest zu werden, ist Kohlenoxyd, wenigstens in grossem Maasse. Die i. J. 1877 von Harmet zu Denain und kürzlich von Stead gemachten Versuche haben diese Thatsache bewiesen. Das Metall, welchem Siliciummangan zugefügt ist, entwickelt beim Erstarren nicht Kohlenoxyd, sondern Wasserstoffflammen treten auf, welche während des Giessens an der Oberfläche brennen. Wenn aber das Silicium in der Form von Siliciumeisen zugefügt wird und der Stahl nur

Spuren von Mangan enthält, so entwickelt sich keine Spur von Gas, wie heiss auch das Metall gegossen werden mag. In beiden Fällen indessen wird ein von Blasen freier, dichter und homogener Stahl erhalten. Nach F. Müller wird Undichtigkeit dadurch vermieden, dass man die vorherige Entwickelung des Wasserstoffes aus seiner Lösung im Metalle hervorruft. Nun hat aber in dem von Pourcel angeführten Beispiele weder das Metall, welches beim Erstarren Wasserstoff abgibt, noch dasjenige, welches dieses nicht thut, irgend welche Blasenräume. Diese Thatsache kann leicht von Jedem bestätigt werden und ist wahrscheinlich schon häufig in solchen Werken beobachtet worden, in denen die Eigenschaften des Siliciums in der Fabrikation von Güssen benutzt werden. Ist es nicht auch sehr wohl bekannt, dass der Zusatz von Silicium zu Stahl die Löslichkeit des Wasserstoffes nicht nur vermindert, sondern fast gänzlich aufhebt, wenn nur Spuren von Mangan zugegen sind. So haben wir mehrere Stahlproben, welche dieselben Mengen Kohlenstoff und Silicium — von letzterem 0,4 bis 0,5 Proc. — enthalten, in denen aber der Mangangehalt von 0 bis 2 Proc. wechselt. Alle die Proben haben ein dichtes, aber krystallinisches Gefüge und ihre Bruchflächen zeigen durchaus keine Höhlungen. Trotzdem enthalten sie Wasserstoff und Stickstoff. Aber merkwürdigerweise enthält der Siliciumstahl mit nur Spuren von Mangan nur ein äusserst geringes Volumen von Gas mit niedrigem Wasserstoffgehalt, während der Stahl mit 0,5 Proc. Mangan eine sehr beträchtliche Menge enthält, die sich Schritt für Schritt mit dem Mangangehalte vermehrt, bis das Maximum bei 2 Proc. Mangan erreicht wird; in solchem Stahle ist die höchste Menge des an Wasserstoff reichsten Gases enthalten.

Als Pourcel zuerst die Aufmerksamkeit auf diese Widersprüche der Wasserstofftheorie richtete, machte man den Einwand, dass die von ihm untersuchten Metallproben, wenn nicht blasig, so doch jedenfalls porös wären und dass sorgfältig gehämmerter Stahl, welcher weder blasig, noch porös ist, nur unendlich kleine Mengen von Gas ergebe. Nun liefert aber ein Metall, mit nur Spuren von Mangan und mit Siliciumeisen hergestellt, nicht mehr Gas als ein gewöhnlicher gehämmerter Stahl; ferner gibt Gussstahl von der angegebenen Zusammensetzung, ohne gehämmert zu sein, doch nicht mehr Gas als gehämmerter Stahl, der seine krystallinische Structur verloren hat und durch Wiedererhitzen und Eintauchen in Oel in einen Zustand vollkommenen molecularen Gleichgewichtes gebracht ist. Man könnte vielleicht sagen, dass das Metall alle seine mechanischen Eigenschaften entwickelt, sobald der in Verbindung oder Lösung gehaltene Wasserstoff entfernt wird. Metall, welches mit Siliciumeisen dargestellt ist, bleibt immer spröde unter den Fallproben und gibt bei der Zerreissprobe nur niedrige Dehnungen bei niedriger und veränderlicher Bruchfestigkeit. Diese üblen Eigenschaften kommen beim Schmieden zu Tage. Das Metall bricht unter den Hammerschlägen, während mit Siliciummangan gemachter Stahl sich in einer viel mehr befriedigenden Weise bearbeiten lässt. Pourcel

hat niemals die Ansicht ausgesprochen, dass durch intermoleculare Reaction Silicium das Kohlenoxyd zersetze und Kohlenstoff frei mache, sondern dass bei Gegenwart von Silicium keine Reaction zwischen Kohlenstoffeisen und Eisenoxyd möglich ist. Es ist das Silicium, welches oxydirt wird, so dass Kohlenoxyd nicht gebildet werden kann, und ein Silicat ist das Produkt der intermolecularen Reaction. F. Müller fand in einigen Gussblöcken Wasserstoff und behauptete darauf hin, Wasserstoff verursache die Höhlungen. Es ist jedoch nicht bewiesen, dass das Verhältniss des Wasserstoffes mit dem der Höhlungen steigt: im Gegentheil enthält dichter Stahl bisweilen ebenso viel Wasserstoff, als wäre er durchlöchert wie ein Sieb. Stickstoff ist unschuldig. Kohlenoxyd existirt gewiss im flüssigen Stahle und tritt wiederum auf, wenn der Stahl erstarrt, und sehr reichlich beim Aufwallen des Stahles in den Gussformen; dann verschwindet es. Es kann nicht wieder im Blocke nachgewiesen werden; darum soll es an den im Stahle gefundenen Blasen unschuldig sein? Dieses Urtheil ist einer erneuten Prüfung bedürftig.

In der sich Pourcel's Vortrage anschliessenden Besprechung wiess Roberts auf die grosse Wichtigkeit der Ermittlung der vom Eisen eingeschlossenen Gase hin. Graham hat gefunden, dieses Gas sei überwiegend Kohlenoxyd und Roberts glaubt das von Müller gefundene Wasserstoffgas, wenn es wirklich vom Eisen herrühre, müsse in der Masse vertheilt (entangled, vermischt) und nicht darin eingeschlossen sein. Wohl sei es richtig, dass das Eisen Wasserstoff einschliesse, doch gibt es dieses schon bei einer geringen Temperatur ab. Es scheine ihm, dass die einzige Methode, um die Menge des im Eisen eingeschlossenen Gases festzustellen, in der Erhitzung desselben im Vacuum bestehe, und er glaube, dass das vom Metalle festgehaltene, jedoch von dem blos darin vertheilten zu unterscheidende Gas den grössten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens ausübe (vgl. S. 107).

B. Reinigung des Eisens, Stahl.

Puddelprocess. Die Anwendung des Bicheroux'schen Systems auf Puddelöfen hat sich in der Eisenhütte von Ougrée bewährt [1]). Auf 1000 Kilogrm. Produkt berechnet ergaben sich folgende Betriebsresultate:

Qualität	Kohle	Roheisen	Produktion für einen Ofen in 12 Stunden
Schmiedeisen Nr. 2 .	533 Kilogrm.	1073 Kilogrm.	2713 Kilogrm.
„ „ 3 .	627 „	1087 „	2561 „
Feinkorneisen . . .	757 „	1068 „	2164 „

1) Stahl und Eisen 1882 S. *429.

F. Lürmann[1]) construirte Puddelöfen mit Generatoren (vgl. Zink).

Flugstaub aus den Regeneratoren der Puddelöfen mit Siemens'scher Gasfeuerung von der St. Egydy und Kindberger Stahlindustrie enthielt nach F. Lipp (vgl. S. 1):

	Luftgenerator	Gasgenerator
Eisenoxyd	85,89	85,60
Manganoxyduloxyd	2,80	3,33
Kobalt	Spur	Spur
Thonerde	2,50	2,89
Kalk	1,10	0,96
Magnesia	0,96	1,28
Kieselsäure	5,25	4,48
Phosphorsäure	1,30	1,29
Schwefelsäure	0,07	0,05
	99,87	99,88

Bauxit ist als Zuschlag beim Puddelprocess zur leichteren Entfernung des Phosphors mit Erfolg auf den Cockerill'schen Werken angewendet[2]).

Bei dem Flammofen mit Erdölheizung von J. W. Houchin in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 16 786) wird das in den Feuerraum des Ofens mündende Zuführungsrohr behufs Zerstäubung des Erdöles von einer ringförmigen Winddüse umschlossen. Oberhalb dieser Düse liegt eine einfache Winddüse, deren Mittellinie die oberste Kante der Feuerbrücke nahezu berührt und welche die zur Verbrennung des Erdöles nothwendige Luft zuführt. Das Windleitungsrohr wird zur Erhitzung des Windes in verschiedenen gebogenen Rohrsträngen durch den Fuchs geführt.

E. v. Ernst[3]) bespricht die Zusammensetzung des Münzstahles. Nach Untersuchungen von W. Ch. Roberts, H. Rands u. A. hatten eine Reihe guter und schlechter Prägestöcke aus Gussstahl folgende Zusammensetzung:

	A	B	C	D	E	F
Fe	98,93	98,63	98,64	98,07	98,99	98,73
C	0,82	1,07	0,79	1,19	0,82	0,79
Mn	0,10	0,12	0,24	0,45	0,08	0,32
Si	0,05	0,06	0,18	0,29	0,06	0,14
S	Spur	Spur	0,01	Spur	Spur	Spur
P	—	Spur	0,01	Spur	0,03	0,03
Cu	—	—	0,02	—	—	—
	99,90	99,88	99,89	100,00	99,98	100,01

1) Stahl und Eisen 1882 S. *59.
2) Engineer. and Mining Journ. 1882 S. 10.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 551.

	G	H	I	J	K	L
Fe . .	98,09	98,64	98,18	98,18	98,95	98,95
C . .	0,94	0,98	1,04	0,79	0,86	0,79
Mn . .	0,30	0,30	0,32	0,25	0,10	0,10
Si . .	0,15	0,09	0,10	0,19	0,06	0,06
S . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
P . .	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01
Cu . .	—	—	—	—	—	—
	99,51	100,02	99,67	100,02	99,98	99,91

A war ein Stempel von ausserordentlich guter Qualität, denn es waren damit 200 000 Florins-Stücke geprägt worden, während die normale Zahl geprägter Stücke dieser Münzsorte 50 000 zu sein pflegt. B ist der gegenwärtig in der Londoner Münze verwendete Prägestahl, welcher 1880 im Durchschnitte 54 000 geprägte Stücke lieferte. C erwies sich unbrauchbar, da er bei der Härtung zu springen pflegte. D zeigt diese schlechte Eigenschaft in noch höherem Grade, daher dieser Stahl verworfen werden musste. E stammt aus der Pariser Münze, und wird dieser Stahl als vorzüglich geschätzt, da es nie vorgekommen, dass ein daraus gefertigter Stempel beim Härten gesprungen wäre. F und G sind von der Münze zu Brüssel. Der erstere prägte 20 000, der letztere sogar 123 000 Zwanzig-Frankenstücke. H war ein Medaillenstempel der Utrechter Münze (von 68 Millim. Durchmesser), aus dem Endstücke eines Stahlbarrens genommen; er platzte gleich, nachdem er gehärtet worden. I, gleichfalls aus Utrecht, sprang, nachdem man wenige 10 Cents-Stücke geprägt hatte. J, ebenfalls aus der Utrechter Münze, blieb tadellos, nachdem 50 000 Stück der gleichen Münzsorte geprägt worden waren. K und L, von der Pariser Münze eingesendet, haben sich ausgezeichnet bewährt, denn sie prägten nicht weniger als 264 000, bezw. 213 000 Zwanzig-Frankenstücke.

Die fast gleich zusammengesetzten Proben A, E, K und L sind daher die besten; sie zeichnen sich durch sehr geringen Gehalt an Mangan, Silicium und Phosphor aus. Der unbrauchbare Stahl D enthält dagegen viel Kohlenstoff, Mangan und Silicium und es liesse sich daraus schliessen, dass ein Stahl, dessen Analyse ein derartiges Verhältniss ergibt, wenigsten bei der gewöhnlichen Behandlung, zur Erzeugung von Stempeln nicht geeignet sei. Die Unbrauchbarkeit von H dürfte mehr der Structur als seiner Zusammensetzung zuzuschreiben sein, da der Stempel aus dem Endstücke des Stahlbarrens geschmiedet worden war. Mit einiger Sicherheit kann aus den durchgeführten Analysen geschlossen werden, dass zur Herstellung von Prägestempeln ein Stahl am tauglichsten sei, in welchem der Kohlenstoffgehalt nicht wesentlich von 0,8 Proc. abweicht und die anderen Beimengungen sehr belanglos sind. Ist der Kohlenstoffgehalt geringer, so wird der Stahl zu weich, die Prägefläche senkt sich bald oder das Gepräge stumpft sich rasch ab. Allerdings lässt sich aus diesen Untersuchungen noch keineswegs ein endgiltiges Urtheil fällen, da die Dauer der Prägestempel von einer Reihe Umstände, von ihrer Grösse, von der Münzsorte, welche mit denselben

geprägt wird, von dem Drucke, dem sie dabei ausgesetzt werden, hauptsächlich aber von der Behandlung des Stahles beim Schmieden, Einsenken, Glühen, Härten und Tempern abhängt; auch die Beschaffenheit der zum Glühen verwendeten Holzkohle hat einen grossen Einfluss auf die Qualität der Stempel und wäre zunächst festzustellen, ob diese Thatsache von der Gegenwart oder Abwesenheit stickstoffhaltiger Verbindungen in der Holzkohle herrühre, zumal Einige dem Stickstoff einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Stahles zuschreiben.

Um Metallflächen verschiedener Natur zusammen zu schweissen, z. B. Stahl an Eisen, empfiehlt J. J. Lafitte in Bordeaux (Oesterr. P. v. 6. Aug. 1880) ein Gemisch von 50 Th. Borax, 30 Th. Eisenfeilspänen, 10 Th. Salmiak und 10 Th. Copaivabalsam. Um dieses Gemisch passend zwischen die zu schweissenden glühenden Flächen zu bringen, wird es, in feines Metallgewebe, Metallplatten, Papier o. dgl. gehüllt, zwischen die weissglühenden Schweissflächen gebracht und dann wird gehämmert. Das Hartlöthen von Kupfer an Eisenblech geschieht in derselben Weise.

Verfahren zum Schweissen von Metallen in Rothglühhitze. Durch eine aus 0,66 Kilogrm. Stahl- oder Eisenspänen, 0,32 Kilogrm. Borax und 0,02 Kilogrm. Salmiak zusammengesetzte Masse glaubt H. Julien in Brüssel (*D. R. P. Nr. 16 601) nicht nur eine Verstärkung von Metallstücken, sondern auch ein Schweissen aller Arten Metalle erzielen zu können. Um eine Verstärkung bei Metallstücken machen zu können, habe man nachstehendes Verfahren zu befolgen: Nachdem man das zu verstärkende Metall ins Feuer gebracht und sofort aus demselben wieder herausgenommen hat, wenn dasselbe den erforderlichen Hitzegrad, die Dunkelglühhitze, erreicht, taucht man dasselbe in die angegebene Composition (diese haftet dem Metall in bedeutendem Maasse an) und vergrössert nunmehr die Haltbarkeit der anhaftenden Masse durch ein sehr schnelles Hämmern desselben. Dieses Hämmern treibt den Borax, welchen man zum Schmelzen der Eisen- oder Stahlfeilspäne benutzt hat, aus und es bleiben daher nur die letzteren zurück, welche in auffallendem Maasse anhaftend und widerstandsfähig sein sollen. Zum Schweissen werden die vorher vorgearbeiteten, zugespitzten Theile bis zur Kirschrothglühhitze, vielleicht etwas darüber, erhitzt, wobei beachtet werden muss, dass die eigentliche Schweisstemperatur weder erreicht, noch überschritten wird. Die zu schweissenden Flächen werden darauf mit dem Schweisspulver bestreut und die Stücke wieder in das Feuer gebracht, alsdann herausgenommen und durch schnell auf einander folgende Hammerschläge vereinigt. — Zum Schweissen von Stahl benutzt C. Freytag in Magdeburg (D. R. P. Nr. 15 692) Bariumoxyd. Gründe für die Benutzung dieses Pulvers, welches erst im Knallgasgebläse schmilzt, sind nicht angegeben. — M. Keil[1]) bespricht die bekannten Verfahren zum Schweis-

1) Der Techniker 1882 S. 276.

sen des Stahles. — Bei der Bildung von Schweisseisenpacketen will A. L. Murphy in Philadelphia (*D. R. P. Nr. 18246) einen röhrenförmigen Kern verwenden. — J. Haldemann in London (D. R. P. Nr. 16399) beschreibt ein Verfahren zur Verbindung von Stahl und Eisen durch eine veränderte Heizmethode.

Das Verfahren zur Verarbeitung von Eisenabfällen von H. Reusch in Dillingen (D. R. P. Nr. 18726) besteht darin, dass Eisenabfälle, welche in einem Ofen beliebiger Construktion bei reducirender Flamme rothglühend gemacht worden sind, in bestimmten Formen durch Pressung oder Schlag zur Herstellung von Rohplatten für die Weiterverarbeitung zu Schmiedeeisen, Walzeisen und Blech verdichtet werden.

Eine Maschine zum Schweissen und Stauchen construirte Ch. Couppé in Romorantin (*D. R. P. Nr. 18192). — Die Theorie des Walzprocesses bespricht E. Blass[1]). — A. Pütsch[2]) baute einen Drahtglühofen für Gasbetrieb[3]).

1) Stahl und Eisen 1882 S. *283.

2) Glaser's Annal. 1882 S. 8.

3) In der Blechwaarenindustrie hat die Einführung von Maschinen grosse Umwälzungen hervorgerufen. Während früher die Blechwaaren mit Hämmern auf ambossartigen Unterlagen grossentheils allein hergestellt wurden, zeichnet das 19. Jahrhundert und vorzugsweise der spätere Theil desselben, durch Anwendung von Maschinen sich aus. Die Maschinen zur Bildung hohler und vertiefter Sachen aus Blech sind von dreifacher Art: das Fallwerk, der Prägestock und verschiedene durch Druck wirkende Pressen. Der Zeitpunkt der Anwendung des Fallwerks, zu dessen Anwendung wohl die im Bauwesen übliche Pfahlramme führte, ist nicht nachweisbar. Sein Gebrauch ist seit Anfang dieses Jahrhunderts ein häufigerer geworden und seine Construktion erfuhr wesentliche Verbesserungen. Der Prägstock oder das Stosswerk, an welchem der den Stoss ausübende Theil eine Schraubenspindel mit mehrfachem Gewinde ist, ging aus den Münzanstalten seit Beginn des 18. Jahrhunderts in die Knopffabriken, Gürtler- und Goldwaarenfabriken über. Im 19. Jahrhundert wurde seine Anwendung für Herstellung grösserer Gegenstände, z. B. Theebretter ausgedehnt. Die durch Schrauben, Kniehebel oder hydraulischen Druck wirkenden Druckpressen dienen zur Herstellung tiefer Gefässkörper und kamen zuerst 1833 in Frankreich auf. — Das Drücken von Hohlkörpern an der Drehbank kam 1822 durch deutsche in Paris beschäftigte Arbeiter nach Wien und verbreitete sich rasch in Deutschland. Die Neuzeit ist ferner unerschöpflich in der Herstellung von Blechbearbeitungsmaschinen, durch welche die Handarbeit auf das geringste Maass zurückgeführt wird. — In der Blechherstellung selbst besteht der wichtigste Fortschritt in der Einführung des Walzwerks, mittels dessen das Blech schneller und vollkommener hergestellt wird, als es durch das alte Verfahren des Schlagens und Hämmerns möglich war. Das Walzen des Bleches hat in England seinen Ursprung; schon 1754 war es da bekannt. Nach Frankreich kam es 1791. In Deutschland war das älteste Eisenblechwalzwerk zu Dillingen bei Saarbrücken. Noch 1828 wurde indess ein grosser Theil des deutschen Schwarzbleches mit Hämmern geschlagen. — Aehnlich verhält es sich mit den Kupfer- und Messingblechen. In Preussen machte man diese Bleche noch 1769 mit dem Hammer. In Oesterreich wurde 1791 versuchsweise, dann 1816 regelmässig gewalztes Kupferblech verfertigt. In Goslar ist das Walzen des Messingbleches 1817 eingeführt worden. 1818 bestand in Augsburg ein Messing-Walz- und Hämmerwerk. In Bayern fabri-

Zu einer gleichmässigen Vertheilung des Kohlenstoffes im Cementstahl glüht Aube's Steel- und Gas-Compagny in Paris (D. R. P. Nr. 17658) den Cementstahl bei 600 bis 700° in einer glasirten Retorte, in welcher eine Wasserstoffatmosphäre unterhalten wird. Es findet dabei ein Austausch des Kohlenstoffes der einzelnen Eisenschichten (ohne Oxydation) durch Molecularwanderung statt, so dass der Gehalt desselben nach einigen Stunden überall ein gleicher ist.

Cementstahlprocess. A. Colson[1]) bestätigt, dass bei gegebener Temperatur eine bestimmte Menge Kohle in das Eisen diffundirt, bis das Eisen in Stahl verwandelt ist (vgl. J. 1881. 35). Glüht man mit Kienruss umgebenes Platin in einem Thontiegel, so bildet sich in Folge der Diffusion von Kieselsäure durch die Kohle und folgender Reduction krystallinisches $SiPt_2$ und Si_2P_3.

Martin-Process. Nach F. Kupelwieser[2]) wird dieser Process meist nicht mit Roheisen und Erzen allein, sondern nur unter Zusatz von Erzen und unter theilweiser Mitverwendung von Schrot durchgeführt. Wenn man von kleineren Abweichungen, welche durch örtliche Verhältnisse bedingt werden, absieht, so ist die durchschnittliche Zusammensetzung der meist in Anwendung stehenden Beschickungen für den Erzprocess in England folgende:

5600	Kilogrm.	Bessemer-Roheisen Nr. III,
1730	„	Scrap (meist Eisenabfälle),
540	„	Spiegeleisen,
2000	„	Moktaerz,
125	„	Ferrosilicium,
125 bis 150	Kilogrm.	Ferromangan
10120	Kilogrm.	Einsatz.

Ausbringen etwa 8000 Kilogrm. Ingots = 79 Proc. des Einsatzes. Es werden aus dem Moktaerze, welches meist nahe 60 Proc. Eisen enthält, nur 30 Proc. ausgebracht. Nach den gegenwärtigen Erfahrungen lässt sich der Process nur unter folgenden Bedingungen vortheilhaft ausführen: Das Roheisen soll ein möglichst reines weisses, nicht zu kohlenstoffreiches, aber siliciumarmes sein. Die eisenhaltigen Zuschläge sollen möglichst arm an Kieselsäure, erdigen Bestandtheilen, an Schwefel, Phosphor u. dgl. und möglichst reich an Eisen sein. Bei der Durchführung des Processes ist eine möglichst hohe Temperatur einzuhalten. Die Oefen müssen mit sehr feuerbeständigen, neutralen oder basischen Materialien ausgesetzt werden, um die Verschlackung von Eisen, die ohnedies nie ganz beseitigt werden wird, möglichst zu beschränken. Unter diesen Umständen wird auch die corrodirende Einwirkung der

---

cirte das auf Staatskosten errichtete Blechwalzwerk zu Unterlind im Fichtelgebirge 1825 Blech. 1859 wurde dieser Betrieb wegen zu grosser Kostspieligkeit eingestellt. (Nürnberger Ausstellungscatalog S. 237.)

1) Compt. rend. 94 S. 26.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 293 u. 307.

eisenreichen Schlacken auf die Zustellungsmaterialien der Oefen insoweit vermindert, dass bei den Gestehungskosten die Auslagen für die Erhaltung der Oefen nicht zu sehr in die Waagschale fallen.

Als zweites Mittel, die Oxydation der fremden Bestandtheile des im Siemens-Martin-Ofen eingeschmolzenen Roheisens zu fördern, kann der Sauerstoff der atmosphärischen Luft dienen, in welchem Falle der Process in ähnlicher Weise wie bei Anwendung des Bessemer-Processes durch intermolekulare Verbrennung durchgeführt wird. Verf. empfiehlt hierzu namentlich die von F. Würtenberger in Ruhrort (*D. R. P. Nr. 17 220) vorgeschlagene Vorrichtung. — In Nischne Tagilsk wird nach N. Jossa[1]) das aus dem Hochofen abgestochene Roheisen, welches für den Martinprocess bestimmt ist, zunächst dadurch raffinirt, dass Luft hindurchgepresst wird. — Das Martinstahlwerk zu Alexandrowsky bei St. Petersburg wird eingehend beschrieben[2]). — E. Westmann[3]) vergleicht den Martinprocess mit dem Bessemerverfahren.

Die Anwendung von überhitztem Wasserdampf bei der Herstellung von Flusseisen und Flussstahl empfiehlt H. Angerstein in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 18 033). Er will überhitzten Wasserdampf, welcher bereits beim Frischen des Eisens mit wenig Erfolg in Anwendung gekommen ist, auch bei der Darstellung von Flusseisen und Flussstahl im Flammofen anwenden. Es soll jedoch zum Unterschiede von den bisherigen ähnlichen Verwendungsarten des Wasserdampfes nur auf mindestens 600 bis 700° erhitzter Wasserdampf benutzt werden. Derselbe wird von oben auf das Metallbad geblasen, wodurch dieses in eine heftige, rotirende Bewegung geräth. Die Schlackendecke wird beständig vom Metallbade fortgetrieben, so dass Luft und der sich zersetzende Wasserdampf eine sehr energisch oxydirende Wirkung ausüben können. Die Entkohlung und die Ausscheidung der Verunreinigungen im Eisen, wie Silicium, Phosphor und Schwefel, soll auf diese Weise sehr befördert werden.

Bessemerprocess. Die Bessemeranlagen der Bethlehem-Iron-Company in Pennsylvanien und der Erimus Works in Middlesbrough werden beschrieben[4]). — H. Hädicke in Hagen (*D. R. P. Nr. 17 143) beschreibt eine gekühlte Vorrichtung zu Windzuführung an Bessemerapparaten, — W. J. Clapp in Nantygle (*D. R. P. Nr. 18 250) Neuerungen an stehenden Bessemeröfen, — F. Melaun in Königshütte (D. R. P. Nr. 15 088 u. 15 761) Vorrichtungen um Bessemerretorten während des Betriebes auszubessern.

Die Anwendung des Spectroskopes beim Bessemerverfahren erörtert F. Gautier[5]).

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1881 S. *673.
2) Stahl und Eisen 1882 S. *478.
3) Iron 19 S. 161.
4) Engineering 32 S. 427 u. *482; vgl. Dingl. polyt. Journ. 244 S. *433.
5) Le Génie civ. 1 S. *24.

Die neuen Giesskrahne für die Bessemerhütten in Hörde und Peine beschreibt A. Trappen[1]. — W. D. Allen[2] bespricht eine beim Bessemern benutzte mechanische Vorrichtung, um eine innige Mischung des in die Giesspfanne ausgegossenen Metalles mit dem Spiegeleisen oder dem Ferromangan zu erzielen (vgl. S. 24). Der Apparat besteht aus einer verticalen Welle, welche an einer passenden Stelle der Giessgrube in zwei Wandlagern gelagert ist und mittels Kegelräder von irgend einem Motor aus in Umdrehung versetzt werden kann. In den unteren Theil des Wellenschaftes wird ein Bolzen eingesetzt, dessen unteres Ende zwei schraubenförmig gebogene Flügel von etwa 630 Millim. Länge, 130 Millim. Höhe und 12 Millim. Dicke trägt. Befindet sich das Metallgemisch in der Giesspfanne, so dreht man diese unter den Apparat, hebt sie, bis der Bolzen und die Flügel unter der Schlackendecke in das Metallbad eintauchen, und versetzt die Welle in Umdrehung. Bolzen und Flügel sind mit feuerfestem Thon umkleidet und dann geschwärzt. Während der Drehung kann man behufs vollständigerer Erreichung des Zweckes die Giesspfanne auf- und absteigen lassen. Bei diesem Vorgang sollen grosse Mengen theils mechanisch eingeschlossenen, theils durch die innere Mischung des Spiegeleisens bezieh. Ferromangans mit dem Bessemermetall neu erzeugten Gases frei werden. Die aus dem so behandelten Metall gegossenen Blöcke sollen vollkommen gesund, ohne Blasen sein, und geht das Giessen ebenso ruhig wie das von Tiegelgussstahl von statten.

Um Tiegelgussstahl schneller und gleichmässiger herzustellen und an Tiegelmaterial zu sparen, bringt H. Hampton in Sheffield (D. R. P. Nr. 16366) die Materialien in flüssigem Zustande in die glühenden Tiegel und reinigt oder kohlt sie in diesen je nach Bedarf.

Die Reformen in der Darstellung des Eisens mit besonderer Rücksicht auf österreichische Verhältnisse bespricht P. v. Tunner[3]. Die erste Bessemerbirne in Oesterreich wurde in Steiermark schon im J. 1862 zu Turrach in Verbindung mit dem dortigen Hochofen in Betrieb gesetzt und war wohl die erste auf dem europäischen Festlande. Der Process hat sich in den Alpenländern aber nur langsam verbreitet, was um so befremdender ist, als gerade das Roheisen dieser Länder wegen seines geringen Phosphorgehaltes für das Bessemern gut geeignet ist. Es ist schwer einzusehen, weshalb das mit dem Hochofenbetriebe verbundene Bessemern seit einer Reihe von Jahren nur in Zeltweg und Prävali in Ausführung gebracht wurde, während mit den 19 Hochöfen zu Vordernberg, Eisenerz und Hieflau noch keine einzige Bessemerbirne verbunden ist. Mit dem Martiniren ist in den Alpenländern gleichfalls schon im J. 1867 zu Kapfenberg und bald darauf zu Graz, dann in Neuberg begonnen worden, worauf jedoch eine längere Zeit hindurch

1) Stahl und Eisen 1882 S. *405.
2) Engineer 52 S. *271.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 447.

nichts geschehen ist; erst in den letzten Jahren sind an 4 Orten Martinöfen in Betrieb gesetzt worden. Das Bessemern liefert billigere Produkte und wird deswegen ungleich mehr benutzt als das Martiniren. Um recht vortheilhaft betrieben werden zu können, muss nach den bisherigen Erfahrungen mit dem Bessemern jedoch eine grosse Erzeugung verbunden werden und sind deshalb grosse Anlagekosten dabei unvermeidlich. Das Martiniren ist vornehmlich dort am Platze, wo vieles und billiges Abfall- und Alteisen zu Gebote steht, und gewährt der Betrieb desselben etwas mehr Sicherheit in der darzustellenden Eisen- und Stahlqualität, und da dieser Process ganz gut auch bei einer vergleichsweise geringen Produktion betrieben werden kann, so wird derselbe oft als Beigabe, als Aushilfsmittel zur Aufarbeitung der verschiedenen Abfälle auf den Bessemer- wie auf den Puddelhütten und anderen Werkstätten angetroffen. Um Billigkeit mit vorzüglicher Qualität nach Thunlichkeit zu vereinigen, wird es unter Umständen angezeigt, das Martiniren direkt mit dem Bessermen zu verbinden, wie dies schon seit mehreren Jahren zu Neuberg dauernd durchgeführt und neuerlichst auch in England und Amerika in Betracht und Versuch gezogen worden ist.

Basisches Verfahren. Zur Herstellung basischer Ofenfutter wird nach O. Junghann und H. Ülsmann in Königshütte (D. R. P. Nr. 16 510) gemahlener phosphorsaurer Kalk oder Knochenasche unter Beimengung von einigen Proc. Alkalien als Bindemittel mit Wasser zu einer feuchten Masse angemacht. Diese wird entweder in dem Ofen gestampft oder zu Ziegeln, Düsen, Muffeln oder anderen Gegenständen geformt und bei starker Glühhitze gebrannt (vgl. J. 1881. 37).

C. F. Claus in Wiesbaden (Oesterr. P. v. 15. Juli 1880) empfiehlt zur Herstellung basischer Ofenfutter Gemische von Kalk, Magnesia und Thonerde mit Chlorcalcium, Chlormagnesium, Eisenchlorid, Flussspath oder Kochsalz als Bindemittel. Gebrannter gemahlener Kalk gibt mit Chlorcalciumlösung eine gut formbare, steinhart werdende Masse. Als Zuschlag wird dem Eisen in den mit obigen Gemischen ausgefütterten Oefen Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chloreisen, Kalk, Eisenoxyd oder Flussspath zugegeben; doch ist Chlorcalcium vorzuziehen. Während der Behandlung des Eisens mit Chlorcalcium u. dgl. im Ofen oder in der Bessemerbirne verflüchtigt sich ein Theil des in demselben enthaltenen Chlores, theils als Eisenchlorid und theils als Salzsäure, welche in geeigneten Condensationsapparaten aufgefangen werden kann, entweder durch Wasser, durch Kalk, oder indem man diese in Dampfform oder Lösung auf die gemahlene, in diesem Processe abfallende Schlacke einwirken lässt. Geschieht diese Einwirkung mit der Vorsicht, dass ein Ueberschuss von Kalk beibehalten wird, so löst sich kein phosphorsaurer Kalk mit auf und es entsteht Chlorcalcium, welches eingedampft und wieder benutzt werden kann.

H. C. Bull in Brooklyn (Oesterr. P. v. 9. Febr. 1881) mischt zur Herstellung basischer Steine Kaolin mit 10 Proc. Kalk,

brennt stark, taucht in ein Gemisch von 70 Proc. Kaolin und 30 Proc. Kalk und brennt nochmals.

Th. Kutscha, G. Oelwein und P. v. Mertens in Teschen (Oesterr. P. v. 9. u. 13. Juli 1880) empfehlen für basische Ofenfutter den in Dilln bei Schemnitz in Ungarn vorkommenden Agalmatolith, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Kieselsäure	30,40
Thonerde	52,68
Eisenoxyd	0,80
Manganoxydul	0,30
Kalk	0,89
Magnesia	0,39
Alkalien	1,50
Schwefelsäure	0,80
Wasser	11,88
	99,64

Mischt man 2 Th. gebrannten Agalmatolith mit 1 Th. rohem und feuchtet die Masse mit Wasser an, so lassen sich aus derselben Ziegel und Feren durch Pressen erzeugen, welche nach dem Brennen bei Weissglühhitze hart und klingend werden, kaum schwinden und sich mit einem aus Agalmatolith und Wasser angemachten Mörtel zu sehr festem Mauerwerk verbinden lassen. Mit Wasser gemischt, soll dieses Mineral auch eine gute Stampfmasse für zur Entphosphorung bestimmte Bessemerretorten u. dgl. geben. — Es scheint dabei übersehen zu sein, dass dieselbe ihres hohen Kieselsäuregehaltes wegen doch wohl kaum als Ersatz für basische Ausfütterungen bezeichnet werden können.

Die Patentinhaber machen ferner den Vorschlag, bei der Herstellung basischer Futter Kalk oder Dolomit mit einem Flussmittel in solcher Menge zu mischen, dass das Gemenge nach 12stündigem Brennen in Weissglühhitze eine gesinterte Masse bildet, welche gepulvert mit entsprechenden Bindemitteln verarbeitet wird. Zur Herstellung dieser basischen Chamottemasse wird ein Dolomit von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	0,7 Proc.
Thonerde	0,5
Eisenoxyd	0,6
Kalk	31,5
Magnesia	20,0
Kohlensäure	46,7

mit 12 Proc. eines Talkes von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	62,0 Proc.
Magnesia	31,0
Eisenoxydul	2,0
Wasser	5,0

im fein gepulverten Zustande gemischt, die Mischung mit Wasser angeknetet und Ziegel daraus gestrichen. Diese Ziegel werden nach dem Trocknen durch 12 Stunden bei Weissglut gebrannt und müssen dann eine durch und durch gesinterte, aber nicht geschmolzene Masse dar-

stellen, welche im gepulverten Zustande die basische Chamotte bildet. Diese wird nun mit 5 bis 8 Proc. Theer, 3 bis 5 Proc. Pech oder 5 bis 10 Proc. Harz gemengt und heiss in erwärmte Formen gepresst, dann bei hoher Temperatur gebrannt. Als Bindemittel können ferner verwendet werden: gebrannter und gelöschter Dolomit oder aber 5 bis 15 Proc. thierisches Blut.

H. Bollinger in Mailand (Engl. P. Nr. 5355 v. 21. Dec. 1880) empfiehlt als feuerfestes, basisches Material ein Gemenge von Asbest, Chrysolith und Chlormagnesiumlösung.

Ramdohr, Blumenthal und Comp. in Halle a. S. liessen sich ein neues Verfahren zur Herstellung von basischem Ofenfuttermaterial (D. R. P. Nr. 16 271) patentiren, welches in fertig gebranntem Zustande nur aus Magnesia besteht. Die Herstellung des Materials geschieht durch innige Mischung von bei sehr hoher Temperatur und bei 300 bis 400° gebrannter Magnesia mit Eisenoxyd und einer Chlormagnesiumlösung. Die Menge der wenig gebrannten Magnesia beträgt $^1/_6$ bis $^1/_5$ der ganzen Mischung, während für die Lösung eine Concentration von etwa 30° B. am passendsten gehalten wird. Letztere dient nur dazu, der Mischung die nöthige Plasticität zu geben, während das Eisenoxyd beim späteren Brennen der Masse das Chlor als Eisenchlorid austreiben soll. Die festen Stoffe werden vor der Mischung fein pulverisirt, dann mit der Lösung angemacht, um als fertige Masse zum Ausstampfen von Oefen oder, unter vorheriger starker Zusammenpressung, zum Formen von Düsen, Steinen, Retorten u. s. w., welche nach der Erhärtung in stärkster Weissglut gebrannt werden, verwendet zu werden (vgl. Magnesia).

Nach weiteren Mittheilungen von Thomas und Gilchrist[1]) ist die geeignetste Zusammensetzung des für den basischen Process bestimmten Roheisens:

Silicium	0,5	bis	1,8 Proc.
Phosphor . . .	0,8	„	0,3
Schwefel unter . .	—	„	0,3
Mangan nicht über	—	„	2,5

Ihre übrigen Ausführungen beziehen sich wesentlich auf die Mittheilungen von Massenez u. A. (J. 1881. 41). — J. v. Ehrenwerth[2]) bespricht ebenfalls den basischen Process. Während man vor einem Jahre in Teplitz noch 16 Hitzen in 24 Stunden machte, beträgt gegenwärtig die Zahl bei derselben Einrichtung 24. Vor wenigen Jahren noch wurde eine solche Zahl Hitzen in 24 Stunden als ein vorzügliches Resultat des Bessemerprocesses angesehen, bei dem damals 36 Hitzen in 24 Stunden als besonders hervorragende Leistung be-

---

1) Engineer 52 S. 272; Dingl. polyt. Journ. 243 S. 399; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 433 und 452.

2) Wochenschrift des Oesterr. Gewerbevereins 1882 S. 245; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 404.

zeichnet wurde, die auch nur auf vorzüglich eingerichteten Hütten erreicht wurde [1]).

Den basischen Process und seine wirthschaftliche Bedeutung für Deutschland besprechen Weinlig [2]) und Brauns [3]). Beide führen aus, dass dieses Entphosphorungsverfahren von grösster Bedeutung für Deutschland sei, wohl geeignet, dem Puddelprocess starke Concurrenz zu machen, ja ihn ganz zu verdrängen, sobald die Schweissbarkeit des Flusseisens gesichert ist.

Die Stahlfabrikation bei Verwendung von Braunkohlen in Teplitz besprach A. Kurzwernhart auf der Versammlung des Iron- and Steel-Institute in Wien (29. Septbr. 1882). Die Einrichtungen dieser Hütte unterscheiden sich in so fern von denen anderer Hütten, als sie speciell auf böhmische Braunkohle berechnet sind, mit möglichstem Ausschluss von Koks, welcher gerade hier sehr theuer ist. Nur bei der Erwärmung der Bessemerretorte und der Pfanne reicht die Braunkohle nicht aus und muss dieselbe durch Koks unterstützt werden. Wie jeder langflammige Brennstoff so hat auch die Braunkohle die Eigenschaft die bei ihrer Verbrennung entwickelte Wärme zum geringsten Theile an dem Punkte der unmittelbaren Entzündung abzugeben, so dass hier ein kleiner Procentsatz Koks unterstützend eingreifen muss. Es handelt sich bei der Retorte darum, die Oberfläche des Retortenbodens entsprechend heiss zu bekommen, also jene Stelle, auf welcher der Brennstoff unmittelbar aufsitzt und die ausserdem durch die Zuführung des Gebläsewindes theilweise sogar einer Abkühlung ausgesetzt ist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass man mit der Braunkohle den Retortenboden nicht hinreichend auszuwärmen im Stande ist. In Teplitz legt man grossen Werth darauf, die Retortenböden lange zu erhalten, und pflegt nach jeder Hitze durchschnittlich nahezu 2 der 6 im Retortenboden verhandenen saueren Düsen auszustossen, was für die Erhaltung des Bodens vortheilhaft ist, da sich keine so tiefen Trichter bilden können. Selbstverständlich wird hierdurch die Oberfläche des Retortenbodens ziemlich stark abgekühlt, da die eingeschmierte Masse, gewöhnlich sauere Quarzchamotte-Masse, beim Wiederanwärmen der Retorten die Wasserdämpfe entweichen lässt und hierdurch die Temperatur der unteren Brennstoffschichten sehr herabsetzt. Die aus der Braunkohle entwickelten Gase steigen naturgemäss gleich aufwärts und gelangen erst in höheren Schichten zu einer entsprechend vollständigen Verbrennung, wo sie dann auch die umgebenden Retortenwände entsprechend erhitzen, während der untere Theil, namentlich die Oberfläche des Retortenbodens, kalt und beinahe schwarz bleiben würde. Es werden daher nach jenen Hitzen, nach welchen sich der Boden kalt zeigt, etwa 15 Kilogrm. Koks in die Retorte geworfen und hierauf 150 Kilogrm. Braunkohle zugesetzt. Die kurz-

1) Vergl. Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 72.
2) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 184.
3) Stahl und Eisen 1882 S. 9.

flammigen Koks geben die Hitze unmittelbar auf die Oberfläche des Retortenbodens ab und es gelingt hierdurch, die um die Düse herumgeschmierte Masse gründlichst auszutrocknen und zu brennen, sowie den Retortenboden heiss zu bekommen. Mit dieser Brennstoffgattung pflegt man binnen 5 Minuten Blasezeit die Retorte hinreichend heiss zu haben, um den Roheisenabstich vornehmen zu können. Die in Teplitz übliche Arbeit mit der Pfanne macht es jedoch angezeigt, auch zum Aushitzen derselben etwas Koks zu verwenden. Es werden in Teplitz mit einer Gusspfanne hinter einander bis zu 120 und unter günstigen Umständen selbst die doppelte Anzahl Hitzen gegossen, ohne die Pfanne zu wechseln. Da hierbei die Ausgussöffnung von inwendig eingesetzt wird, so wird die Pfanne nach jeder Hitze sehr stark mit Wasser gekühlt. Es geschieht dies in der Weise, dass der Arbeiter einen Patzen Thon in die Gussöffnung wirft, wonach die Hohlpfanne mit Wasser angefüllt wird. Erst nach einer derartigen Abkühlung der Pfanne wird der neue Ausguss eingesetzt. Das hierbei die porösen Wände der Pfanne sehr viel Wasser aufnehmen, ist natürlich und macht es die kurze Zeit, welche zur Verfügung steht, um dieselbe wieder heiss genug zu bekommen, wünschenswerth, manchmal hierzu Koks zu nehmen und zwar werden dann etwa 15 Kilogrm. Koks und 2 Körbe Braunkohle verwendet. Zu allen übrigen Feuerungszwecken, auch für die sämmtlichen Dampfkessel, wird nur Braunkohle benutzt.

Das Erwärmen des Spiegeleisens und des Kalkes wird in Teplitz zusammen mit einer und derselben Feuerung durchgeführt, indem das Anwärmen des Kalkes nur durch jene Ueberhitze bewerkstelligt wird, welche von der Erwärmung des Spiegeleisens entweicht. Das Spiegeleisen wird somit nicht im flüssigen, sondern im stark vorgewärmten Zustande zugesetzt und zwar so heiss, als es möglich ist, um das Spiegeleisen eben nicht zum Schmelzen zu bringen. Ist diese niedrige Temperatur einerseits ein Nachtheil, so bringt sie andererseits den Vortheil, dass man bei diesem Vorgang sicher ist, dass der ganze Mangangehalt des Spiegeleisens zur Wirkung kommt. Es ist der Zusatz eines stark vorgewärmten, anstatt flüssigen Spiegeleisens ein Mittel, um die Gleichmässigkeit des erzeugten Stahles betreffs der Härte zu befördern. Zu diesem blossen Vorwärmen reicht aber die Braunkohle vollständig aus, ohne dass Gasfeuerung nothwendig wäre, und gibt sogar noch genügende Hitze, um durch die abziehende Ueberhitze Kalk auf Gelbgluth zu bringen. Der zur Vorwärmung des Spiegeleisens und Kalkes dienende Ofen hat eine gewöhnliche direkte Treppenrostfeuerung, zu deren Heizung nur Nusskohle verwendet wird, von welcher 100 Kilogrm. etwa 16 Pf. am Ofen kosten. Das Spiegeleisen befindet sich auf einem flachen Herde, ähnlich wie in einem Schweissofen, welcher mit einem Fuchse endigt. Der Fuchs mündet in einen Thurm von quadratischem Querschnitte, in welchem sich übereinander mehrere wechselseitig gegen einander geneigte Etagen befinden, auf denen der Kalk liegt; der Thurm setzt sich oben in einen feuerfest ausgemauerten Kamin von kreisför-

migem Querschnitt fort. Unmittelbar am unteren Ende des Kamines findet durch eine Seitenöffnung des Thurmes die Aufgabe des Kalkes statt, welcher auf den Etagen nach abwärts gleitet und schliesslich dieselben bedeckt, so dass die Ueberhitze durch die Zwischenräume des Kalkes aufsteigen muss. Da Teplitz seinen Kalk nicht selbst brennt, sondern denselben bereits gebrannt bezieht, so kommt es vor, dass manchmal ziemlich viel feiner, zerfallener Kalk entsteht; um nun in solchen Fällen zu verhindern, dass derselbe auf den Etagen sich zu fest schliesst und dadurch den Zug des Ofens beeinträchtigt, so sind an den Seitenwänden des Thurmes senkrechte Schlitze gemauert, durch welche die Ueberhitze in reichlicherem Maasse aufsteigt, wenn der Kalk nicht genügend Zwischenraum gewährt, so dass in jedem Falle der Zug zur Vorwärmung des Spiegeleisens nicht leidet. Selbstverständlich wird in solchen Fällen der Kalk etwas weniger gut vorgewärmt. Diese Einrichtung der gleichzeitigen Vorwärmung des Spiegeleisens und Kalkes hat sich sehr gut bewährt. Man braucht für jede Hitze zur Vorwärmung des Kalkes und Spiegeleisens etwa 400 Kilogrm. Nusskohle. Eine Hitze von 6,5 Tonnen Roheiseneinsatz für Schienenstahl bekommt einen Zusatz von 370 Kilogrm. Spiegeleisen und 850 Kilogrm. Kalk.

Besonders wichtig ist die Verwendung der Braunkohle zum Schmelzen des Roheisens mittels S i e m e n s'scher Gasöfen. Der Einsatz in einen solchen Ofen beträgt wie erwähnt, 6,5 Tonnen Roheisen. Der Herd ist 3,8 Meter lang, 2 Meter breit; die Oberfläche des Eisenbades steht in der vollen Herdbreite, jedoch beträgt die Länge nur 3 Meter, die grösste Tiefe in der Mitte 0,3 Meter. Die Gas- und Luftkammern bilden den Unterbau für den Herd, so dass man also stehende Regeneratoren hat. Der Inhalt einer Luftkammer beträgt 15,5 Kubikm., der einer Gaskammer 14,5 Kubikm. Als Umsteuerungsventile dienen gewöhnlich gusseiserne Kreuzklappen. Ein solcher Ofen schmilzt in 2 Stunden eine Hitze von obengenanntem Einsatze, so dass ein Ofen in 24 Stunden leicht 8 Hitzen macht. Es ist mit diesen Oefen in derselben Zeit auch bei dem saueren Processe geschmolzen worden, wobei mit an Silicium ziemlich reichem Eisen, selbst bei einem Zusatze von 50 Proc. Stahlabfällen, gleichfalls die Schmelzdauer nicht länger war und das Eisen ausserordentlich heiss vom Ofen lief. Der Brennstoff zu dieser Feuerung ist gleichfalls ausschliesslich nur Nusskohle. Die Gasgeneratoren der älteren Oefen haben gewöhnliche Planroste, die neueren aber Treppenroste. Das aus den Generatoren gesammelte Gas gelangt in einen Sammelkasten aus Blech, welcher nach unten offen in einem gusseisernen Wasserbehälter steht, in welchem sich ein grosser Theil des Theeres, des Wassers und Flugstaubes niederschlägt. Mit Rücksicht auf den hohen Wassergehalt der böhmischen Braunkohle scheint eine solche Condensationsvorrichtung angezeigt. Aus diesem Sammelbehälter gelangt das Gas direkt zur Gasklappe. Der Zug wird so geregelt, dass das Gas im Ofen eine Spannung unter 1 Atm. besitzt, so d
Flämmchen aus den Gucklöchern des Ofens herausschlag

vielmehr Luft von aussen eingesaugt wird. Man lässt also den Ofen mit sehr starkem Zuge gehen und erreicht auf diese Art das beste Resultat, während man, wenn man dem Gase im Herde eine Spannung gibt, wie man es bei Siemens-Oefen häufig sieht, nicht nur langsamer schmilzt und Häute bekommt, sondern sich auch der Gefahr aussetzt, das Gewölbe anzugreifen. Die Oefen erfordern für 100 Kilogrm. geschmolzenen Eisens 45 Kilogrm. Nusskohle; der Schmelzherd ist in allen seinen Theilen mit Dinassteinen zugestellt. Die Feuerbrücken werden nach Bedarf während des Betriebes selbst reparirt, ohne dass hierdurch Aufenthalt entsteht; ebenso werden die Seitenwände des Herdes ausgebessert. Ein Gewölbe hält etwa 600 Hitzen; nach Verlauf dieser Zeit ist auch der Boden so uneben geworden, dass ein gutes, vollständiges Ausrinnen des Ofens nicht mehr sicher vor sich geht, so dass man es vorzieht, nach etwa 600 Hitzen, also nach ungefähr 3monatlicher Betriebszeit, den ganzen Herd neu zuzustellen. Um vortheilhaft zu schmelzen, ist es angezeigt, dass für je 2 Oefen ein Kamin von 1,5 Meter Durchmesser und 45 Meter Höhe zur Verfügung steht.

Der Natur des Flammofens entsprechend, unterliegt das Eisen beim Umschmelzen mit Braunkohle im Siemens-Ofen einer kleinen Aenderung in seiner chemischen Zusammensetzung. Früher, bei dem saueren Processe, pflegte ein Eisen, welches mit etwa 2,5 Proc. Silicium in den Ofen eingesetzt wurde, mit einem Gehalt von nur 2,25 Proc. Silicium aus dem Ofen zu laufen, so dass also der Siliciumgehalt eine nicht unwesentliche Abnahme erfahren hat. In viel höherem Maasse ändert sich gegenwärtig bei dem basischen Processe der Mangangehalt des Roheisens, indem ein Eisen, welches vor dem Schmelzen etwa 2 Proc. Mangan enthält, meist mit einem Gehalte von etwa nur mehr 0,6 Proc. aus dem Ofen läuft. Das Teplitzer Walzwerk gebraucht zur Durchführung des basischen Processes täglich bei etwa 20 Hitzen zu je 6 bis 6,5 Tonnen Ausbringen 132 Tonnen Braunkohlen und etwa 160 Kilogrm. Koks; somit beträgt die angewendete Koksmenge nur etwa 0,1 Proc. des ganzen verbrauchten Brennstoffes, so dass die Braunkohle beinahe den ganzen Anforderungen zur Durchführung dieses Processes gewachsen ist.

Die Ausführung des basischen Processes in Creusot bespricht Delafond[1]). Zur Herstellung der basischen Steine (vgl. S. 109) wird gebrannter Dolomit, welcher 53 Proc. Kalk, 35,8 Proc. Magnesia und 7,7 Proc. Kieselsäure und Thonerde enthält, mit 10 bis 11 Proc. entwässertem Theer gemischt. Das verwendete, leicht halbirte Roheisen enthält:

Kohlenstoff	3,0 Proc.
Silicium	1,3
Mangan	1,5 bis 2,0
Phosphor	2,5 bis 3,0
Schwefel höchstens .	0,2

1) Annal. des mines (1882) 1 S. 366.

Die Schlacken (vgl. S. 39) haben bei Beendigung der Entkohlung (I) und der Entphosphorung (II) folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kieselsäure	22 Proc.	12 Proc.
Kalk und Magnesia	47	54
Oxyde von Eisen und Mangan . .	11	11
Phosphorsäure	12	16
Thonerde, Chromoxyd, Vanadinsäure, Schwefelsäure	5	5

Der nach dem basischen (I) und sauren Verfahren (II) hergestellte Stahl enthielt:

	I	II
Kohlenstoff	0,43	0,40
Silicium	Spur	0,30
Mangan	0,76	0,66
Phosphor	0,060	0,075
Schwefel	0,029	0,040

Die vom Verf. ausführlich besprochenen Festigkeitsverhältnisse des basischen Stahles waren befriedigend.

Der sog. Duplexprocess von J. Reese besteht darin, Stahl in einer gewöhnlichen Bessemerretorte zu entsiliciren und dann in einer Retorte mit basischem Futter oder in einem offenen Herdofen mit basischem Futter zu entphosphoren. — R. v. Tunner[1]) bemerkt hierzu, dass in den Vereinigten Staaten der Amerikaner Reese, welcher gegenüber den Engländern Thomas und Gilchrist, die Priorität der Erfindung des basischen Processes bestritten hat, ein für Amerika giltiges Patent erlangte. Es beleuchtet dieser Umstand die auffallende Erscheinung, warum in den Vereinigten Staaten der basische Process in der Praxis noch nicht Eingang gefunden hat, obgleich Thomas schon vor längerer Zeit persönlich in Amerika war und angeblich sein Patent daselbst an eine Gesellschaft verkauft haben soll. Reese's „Duplex-Process", welcher auch Gegenstand eines besonderen Patentes für Amerika ist, stimmt völlig mit dem überein, was zu Neuberg schon seit mehreren Jahren besteht und worauf Tunner bei verschiedenen Gelegenheiten hingewiesen hat.

Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel.

Manganerze in Neuseeland. Griffen[2]) bespricht die Manganerzvorkommen in Russel und auf der Insel Waiheki im Hafen von Auckland.

Die Rolle des Mangans in der Metallurgie beschränkt sich nach V. Deshayes[3]) nicht nur auf die Eisenindustrie, sondern ist auch wichtig zur Herstellung von Kupfermanganlegirungen (vgl.

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 52.
2) Engineering Min. Journ. 33 S. 172.
3) Bullet. de la Soc. chim. 36 S. 184.

J. 1880. 10). Sie wurden zuerst (1848) von Gersdorff, dann von Schröter in Wien hergestellt, durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfer, Manganoxyd und Kohle im Tiegel. Sie sind dehnbar, sehr hart, politurfähig, ihre Farbe ist weiss bis rosa. Manhes benutzte dieselben um bei der Affinirung des Kupfers das Kupferoxydul zu reduciren, so dass hier die Manganlegirung eine dem Ferromangan in der Stahlfabrikation entsprechende Rolle spielt. Heusler (J. 1880. 9) stellte zuerst Mangan her durch Reduction von reinem Pyrolusit mit Kohle in grossen Graphittiegeln. Das rohe Mangan enthält 90 bis 92 Proc. Mangan, 6 bis 6,5 Proc. Kohlenstoff, 0,5 bis 1,5 Proc. Eisen und 0,5 bis 1,2 Proc. Silicium; durch Affiniren steigt der Mangangehalt auf 95 Proc. Manganneusilber aus 80 Proc. Kupfer, 15 Proc. Mangan und 5 Proc. Zink ist weiss, lässt sich gut verarbeiten und nimmt eine schöne Politur an.

Nach Schilling[1]) wurde das Spiegeleisen erst mit Einführung des Bessemer- und Siemens-Martin-Processes Gegenstand der Massenerzeugung. Anfangs begnügte man sich mit gewöhnlichem Grobspiegel, verwendete aber später das Mangan in concentrirterer Form, um ein möglichst weiches Flusseisen zu erzeugen. In Deutschland wird beim Bessemerprocess gewöhnliches Spiegeleisen und nur in besonderen Fällen Ferromangan von 50 bis 60 Proc. Mangangehalt, beim Siemens-Martin-Process aber wohl ausschliesslich Ferromangan zwischen 30 und 80 Proc. angewendet. Das hochhaltige Spiegeleisen mit etwa 20 Proc. Mangan, welches Deutschland erzeugt, wird zum grössten Theil nach Amerika ausgeführt. Zur Fabrikation von gewöhnlichem Spiegeleisen werden in Rheinland und Westfalen lediglich Spatheisensteine aus dem Siegerlande mit einem geringen Zusatze eines an Mangan reichen Brauneisensteins verhüttet. Der geröstete Spatheisenstein hat im Mittel 48 Proc. Eisen und 9,5 Proc. Mangan. Von den an Mangan hochhaltigen Brauneisensteinen der Lahn enthält das der Grube Fernie in ungetrocknetem Zustand 18 Proc. Eisen, 14 Proc. Mangan und 25 Proc. Grubenfeuchtigkeit bei 0,2 Proc. Phosphorsäure, mithin ein Erzausbringen von 26 Proc. Zur Erzeugung des Grobspiegels würde der Mangangehalt des Spathes vollständig ausreichen; da aber meist ein Mangangehalt von 10 bis 12 Proc. ausbedungen wird, kann man nur bei an Mangan sehr reichem Spath — und dieser ist sehr selten — den Zusatz einer an Mangan reicheren Erzsorte entbehren. Das Mangan hat eine grosse Neigung, in die Schlacke zu gehen, so dass bei einem guten Hochofenbetriebe stets 40 bis 50 Proc. des Mangangehaltes der Erze in der Schlacke wieder zu finden sind und beträgt der Gehalt derselben an metallischem Mangan 6 bis 9 Proc. Einen höheren Mangangehalt als 60 Proc. der Erze überzuführen, ist nicht lohnend, da einestheils der Koksverbrauch zu hoch wird und die Produktion zurückgeht, anderentheils aber das Spiegeleisen selbst bei höherem Mangangehalte durch

1) Stahl und Eisen 1882 S. 221.

Aufnahme von Silicium graue Stellen bekommt und unverkäuflich ist. Ein in Oberhausen mit dem für Spiegeleisen üblichen Möller angestelltes Versuchsschmelzen lieferte eine weisslichgraue Schlacke mit 3 Proc. Mangan und ein graufleckiges Metall mit 14,5 Proc. Mangan. Recht warmer Wind ist bei Herstellung von Spiegeleisen sehr förderlich, die fehlende Windtemperatur lässt sich jedoch durch Koks ersetzen, was nicht beim Giesserei- und Bessemereisen Nr. 1 angeht. Die Art der Beschickung hat äusserst wenig Einfluss bei der Fabrikation von Spiegeleisen; Schilling selbst hat Gelegenheit gehabt, fast alle gebräuchlichen Gasfangsysteme anzuwenden und keinen Unterschied gefunden, welcher Veranlassung geben könnte, einem bestimmten System für Spiegeleisen den Vorzug zu geben. Das Gleiche gilt auch für Spiegel mit hohem Mangangehalt und Ferromangan. Dies ist wohl hauptsächlich darin begründet, dass die Erze und Schlacken sehr leichtflüssig sind und sich keine pappige Masse im Schmelzraum bildet, welche den abziehenden Gasen hinderlich ist. Eine Berieselung des Gestelles ist bei Spiegeleisen erforderlich, da dasselbe im Herde stark frisst und durch die feinsten Fugen entweicht. Im Spiegeleisen mit 10 bis 12 Proc. Mangan ist dasselbe fest mit dem Eisen verbunden. Man kann vor dem Schliessen des Abstiches den Ofen stark ausblasen, ohne dass eine Abnahme des Mangangehaltes eintritt. Am leichtesten ist wohl die Fabrikation von Spiegeleisen im Siegenschen selbst, da hier der geröstete Spath in Stücken in die Hochöfen kommt, während die entfernt gelegenen Hütten die Spathe der Fracht wegen geröstet beziehen müssen und durch das mehrmalige Umladen eine sehr dichtliegende Beschickung erhalten.

Die grössten Produktionen an Spiegeleisen haben die Hochöfen in Geisweid und Wissen, welche im Durchschnitt täglich 80 Tonnen erreichen; auf 1 Tonne Metall kommen 4,4 bezieh. 5 Kubikm. Rauminhalt. Der Koksverbrauch schwankt bei beiden Werken zwischen 1100 und 1150 Kilogrm. für 1 Tonne Eisen und die Windtemperatur beträgt 600 bezieh. 480°. In Oberhausen beträgt die Produktion 65 Tonnen in den Oefen mit 300 Kubikm. Rauminhalt oder 1 Tonne auf 4,8 Kubikm. Für die Herstellung von Spiegeleisen mit etwa 19 bis 21 Proc. Mangan gilt derselbe Betrieb wie beim gewöhnlichen Spiegeleisen. Meistens haben die an Mangan hochhaltigen Brauneisensteine viel Rückstand, das Ausbringen aus dem Möller wird geringer und fällt etwa auf 38 Proc.; das Verhältniss der Schlacke zum Metall wird ein ungünstigeres als beim gewöhnlichen Spiegel und ist dies die Ursache, dass im Mittel nur 60 Proc. des Mangans aus den Erzen ins Metall übergeführt werden. Beim Umsetzen eines Hochofens von gewöhnlichem Spiegel auf hochhaltigen thut man gut, von vorn herein weit mehr Mangan dem Möller zu geben, als für 20procentiges Spiegeleisen erforderlich ist. Meistens ist der Herd des Ofens so tief ausgefressen, dass ein zu langsames Steigen des Mangangehaltes, etwa um 2 Proc., von Guss zu Guss stattfindet, und man eine grosse Reihe Fehl-

güsse erhalten würde, bis das im Ofen stehen gebliebene Eisen auf den Gehalt ebenfalls angereichert ist. Der Erzsatz für eine Gicht bei hochhaltigem und gewöhnlichem Spiegel steht etwa in dem Verhältniss von 28 : 33, die Produktion von 7 : 10, der Koksverbrauch von 14 : 10. Das hochhaltige Spiegeleisen ist weit dickflüssiger als das gewöhnliche; die Spiegelflächen treten nach dem Erkalten nicht mehr so stark auf und erhält das Metall ein mehr feinspeisiges Ansehen (vgl. S. 7). Im Hochofenherde frisst das Spiegeleisen nicht mehr, setzt aber auch wenig auf, so dass man Monate lang arbeiten kann, ohne die Giesszeiten verkürzen zu müssen. Die recht basischen und gar erblasenen Schlacken enthalten im Durchschnitt kaum so viel Mangan als beim gewöhnlichen Spiegel; dagegen kann man schon Verlust an Mangan vor dem Winde im Ofen feststellen, welcher auch von aussen an dem braunen Rauche aus den Schornsteinen sich erkennen lässt. Beim Giessen wird das Gebläse am besten gleich im Anfang abgestellt; fliesst das Metall ruhig aus, so treten keine Unterschiede im Mangangehalte auf; wird der Ofen aber ausgeblasen, so kommen Unterschiede bis zu 2 Proc. zwischen dem ersten und letzten Bette vor.

Leider haben nur wenige an Mangan hochhaltige deutsche Brauneisensteine einen so geringen Gehalt an Phosphorsäure, dass sie in grösserer Menge zum Spath zugeschlagen werden können; ein grösserer Procentsatz an Mangan hochhaltiger, an Phosphor armer Erze muss deshalb aus Spanien bezogen werden. Diese sogen. Cartagena-Erze enthalten etwa 21 Proc. Eisen und ebenso viel Mangan, ausserdem einige Proc. Gyps und Kalk und etwa 13 Proc. Rückstand. Der Hauptvorzug vor den deutschen Erzen besteht aber neben dem geringen Phosphorgehalte in ihrer Regelmässigkeit im Mangangehalt, welche allerdings wohl hauptsächlich eine Folge des wiederholten Mischens beim Transport ist. Die Spiegelflächen treten, sobald der Mangangehalt über 20 Proc. hinaussteigt, immer mehr zurück und verschwinden etwa bei 30 Proc. Bei 35 Proc. treten in den Düsenräumen starke Nadeln auf, die mit zunehmendem Gehalte immer zarter werden. Die Hauptschwierigkeit bei der Fabrikation des Ferromangans war anfangs das Ansetzen des Herdes im Hochofen, besonders bei Oefen mit Schlackenform; der Abstich wurde immer höher, namentlich bei den hohen Gehaltssorten, und schliesslich sass der Ofen nach einem Betriebe von 1 oder $1^1/_2$ Monaten zu. Diese Schwierigkeiten sind längst gehoben und können jetzt die Oefen mit Schlackenform 10 Monate ununterbrochen auf Ferromangan betrieben werden, ohne dass eine Verkürzung der Giesszeiten unter 6 Stunden nöthig wird. Ein Ausblasen des Abstiches findet nie statt; der Wind wird beim Anfang des Giessens abgestellt, da sonst leicht Unterschiede im Mangangehalte bis zu 8 Proc. entstehen. Die Manganverluste sind bei der Fabrikation von Ferromangan nicht allein in der Schlacke zu suchen. Bei den hochhaltigen Sorten von 60 bis 70 Proc. gehen bis zu 17 Proc. des Mangangehaltes der Erze vor dem Winde im Hochofen verloren, bei 80 Proc. noch weit mehr. Die

Schlacken enthalten im Durchschnitt bei den Sorten bis 40 Proc. etwa 7 Proc. Mangan und von 40 bis 75 Proc. etwa 10 Proc. Mangan. Es kommt auch vor, dass 18 bis 20 Proc. Mangan in die Schlacke gehen, wenn das Oberfeuer, welches ja immer bei dem Verhütten der Braunsteine vorhanden ist (vgl. J. 1881. 61), zu stark wird, oder wenn die Erze, wie dies bei dem gerösteten Manganspath der Fall, zu leichtflüssig sind. Das Manganausbringen beträgt im Mittel 66 Proc. des Mangangehaltes der Erze, das Metallausbringen aus denselben schwankt zwischen 31 und 36 Proc. Die Erzsätze verhalten sich beim hochhaltigen Spiegel und 70procentigem Ferromangan wie 4 : 3. Die durchschnittliche Monatsproduktion von 60procentigem Ferromangan beträgt 700 Tonnen in Oberhausen. Von jedem Guss werden 4 bis 6 Manganbestimmungen gemacht, welche allerdings meistens die gleichen Resultate und nur beim Wechsel der Fabrikation Unterschiede ergeben; beim Aufsteigen sind die letzten Becken stets die an Mangan ärmsten, beim Heruntergehen ist dies bei den ersten der Fall. — Die Fortschritte, welche bei der Fabrikation von Spiegel und Ferromangan in Deutschland gemacht sind, lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass die Produktion in Folge der verbesserten Betriebseinrichtungen eine grössere und dass durch die fortwährende Controle durch die täglichen Analysen das Produkt ein sehr regelmässiges geworden ist.

Zur Herstellung von Chromstahl wird von den Chrome Steel Works in Brooklyn [1]) fein gemahlenes Chromerz mit Holzkohlenpulver in gewöhnlichen Gussstahltiegeln reducirt und geschmolzen, wobei ungefähr 45 Proc. des Erzgewichtes als Chromroheisen genommen werden, welches Eisen bis 30 Proc. Chrom und 3 Proc. Kohlenstoff enthält. Das Chromroheisen wird granulirt und mit Catalon- oder schwedischem Eisen vermischt in die Tiegel eingetragen, dann in Anthracitöfen geschmolzen. Der Härtegrad des Stahles ist abhängig von der Menge des zugesetzten Chromroheisens, von dem man von 0,25 bis 2 Proc. vom Eisengewichte anwendet. Die Tiegel werden mit 35 Kilogrm. Schmelzgut beschickt und 6 Schmelzungen in 24 Stunden mit einem Anthracitaufwande von 2 auf 1 Stahl ausgeführt.

Das Vorkommen von Kobalterzen in Flintshire bespricht C. Foster [2]); gewonnen wird namentlich Asbolan.

Nickelerzvorkommen in Oregon. Das ausgedehnte Nickelerzvorkommen in der Nähe von der Oregon-California ist dem in Neucaledonien ähnlich. Die Oregonerze (I II) haben nach Hood [3]) im Vergleich zu neucaledonischen Garnierit (III) und Numemit (IV) folgende Zusammensetzung:

---

1) Jern. Kont. Ann. 1881 Heft 4.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 199.
3) Mining scientif. Press. 44 Nr. 25.

	I	II	III	IV
Kieselsäure	48,21	40,35	47,23	47,90
Eisenoxyd und Thonerde . .	1,38	1,33	1,66	3,00
Nickeloxyd	23,88	29,66	24,01	24,00
Magnesia	19,90	21,70	21,66	12,51
Wasser	6,63	7,00	5,26	12,73

Die Verwendung des Nickels zu Münzen bespricht M. de Nansouty[1]).

Zur Herstellung von Wolfram, Chrom, Titan, Kobalt und Nickel werden nach P. E. Martin in Sireuil, Charente (D. R. P. Nr. 18 303) die betreffenden Erze in geschlossenen Gefässen mittels Kohle, Kohlenwasserstoffen u. dgl. bei Hellrothgluth reducirt. Der so hergestellte Metallschwamm wird mit manganhaltigem Roheisen zusammengeschmolzen und sollen die erhaltenen Metalllegirungen als Zuschlag beim Siemens-Martin-Process verwendet werden.

Verwendung von reinem Nickel zu Münzzwecken. Die von Th. Fleitmann in Iserlohn (J. 1879. 237; 1880. 161) gemachte Erfindung, schmiedbares und walzbares Nickel im Grossen darzustellen, hat nach Ernst[2]) bereits im Münzwesen Eingang gefunden. Die Schweiz lässt neuestens ihre 20-Rappenstücke, zu welchen die Berndorfer Metallwaarenfabrik bei Wien die Plättchen liefert, aus chemisch reinem Nickel prägen. Diese Scheidemünzen zeichnen sich, abgesehen von dem vollendeten, sehr netten Gepräge, durch ihre eigenthümliche stahlgraue Farbe und ihren edlen Metallglanz aus, und stechen dadurch vortheilhaft von den bisher aus 25 Proc. Ni und 75 Proc. Cu erzeugten schmutzig-grauen, ins Gelbliche spielenden Nickelmünzen anderer Länder ab. Es lässt sich nicht läugnen, dass chemisch reines Nickel ein vorzügliches Material, besonders für die am meisten umlaufenden Scheidemünzen, bietet; es oxydirt nicht und wird daher nie gesundheitsschädlich, besitzt grössere Härte als Kupfer oder legirtes Silber, und behält im stärksten Verkehre viel länger die Schärfe und Schönheit des Gepräges.

Magnesium und Aluminium.

Die Herstellung von Magnesium und Aluminium mittels Elektricität bespricht F. Fischer[3]). R. Bunsen[4]) stellte das Magnesium zuerst elektrolytisch aus Chlormagnesium mittels seiner Kohlenzink-Elemente her. Als Zersetzungszelle diente ein etwa 9 Centim. hoher, 5 Centim. weiter Porzellantiegel, welcher durch eine bis zur halben Tiefe hinabreichende Scheidewand in 2 Hälften getheilt war. Durch den Deckel gingen die beiden Kohlenpole der Batterie;

---

1) Génie civ. 1882 S. 228.
2) Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 23.
3) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 27.
4) Annal. der Chemie (1852) 82 *S. 137.

die sägeförmigen Einschnitte des negativen Poles dienten dazu, das ausgeschiedene Metall unter dem schmelzenden Salze zu halten, da es sonst an die Oberfläche steigt und hier theilweise verbrennt. Ed. Sonstadt empfahl zur Herstellung von Magnesium mittels Natrium bereits das Doppelsalz $KMgCl_3$ und zur Reinigung des erhaltenen Metalles in ähnlicher Weise wie Deville die Destillation im Wasserstoffstrom. E. Reichardt empfahl zu gleichem Zweck den Carnallit; von anderer Seite wurde Tachhydrit vorgeschlagen.

Zur elektrolytischen Herstellung des Magnesiums ist Carnallit besonders geeignet. Die Wiedervereinigung des ausgeschiedenen Magnesiums mit dem ebenfalls freigewordenen Chlor oder dem atmosphärischen Sauerstoff lässt sich einfach durch Ueberleiten von reducirenden oder indifferenten Gasen, z. B. Generatorgas, welches mittels Kalk getrocknet und von Kohlensäure befreit ist, mit trockenem Stickstoff [1]) oder Wasserstoff vermeiden. Soll die Zersetzung des geschmolzenen Kaliummagnesiumchlorides mittels Elektricität in einem Tiegel erfolgen, so führt man den als negativen Pol dienenden dicken Kohlenstab durch den Boden ein, während der als positiver Pol dienende Kohlenstab von oben durch den Deckel eingeführt wird; gleichzeitig wird eines der genannten Gase eingeleitet, um Chlor abzuführen und Sauerstoff abzuhalten. Hat man eine kräftige Elektricitätsquelle zur Verfügung, so würden längliche Gefässe aus Graphit oder Magnesia vorzuziehen sein, welche an beiden Längsseiten die positiven Kohlenplatten *a* (Fig. 8), in der Mitte die negative *e* (oder umgekehrt) enthalten. Das reducirende oder indifferente Gas wird bei *c* eingeführt, das Gasgemisch entweicht theils durch die Fugen zwischen Tiegel und Deckel *v*, theils durch ein Rohr am entgegengesetzten Ende der Zelle. Selbstverständlich könnte dasselbe Gas wiederholt verwendet werden, wenn man es zuvor mittels Kalk trocknet und entsäuert. Es ist besonders vortheilhaft eine Anzahl solcher Zellen hinter einander zu schalten. Leitet man das Gas in das geschmolzene Gemisch, so wird man in Folge der Bewegung des Salzes erheblich grössere Zersetzungszellen anwenden können. Ein ununterbrochener Betrieb lässt sich voraussichtlich dadurch erreichen, dass man das geschmolzene Doppelsalz langsam durch Porzellanrohre fliessen lässt, welche hinter einander geschaltet in einem gemeinschaftlichen Ofen liegen. Die Elektroden werden durch halbrunde Kohlenplatten *a* (Fig. 9) gebildet, zwischen denen das Salz *n* dem Gasstrom *s* entgegengeht. Das in eine Vorlage abfliessende Salzgemisch lässt man in einer neutralen oder reducirenden Atmosphäre

Fig. 8.

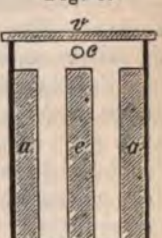




Fig. 9.

1) Diesen würde man wohl anwenden müssen, wenn man das Chlor wiedergewinnen wollte.

erkalten und trennt das in Kugeln ausgeschiedene Magnesium von dem je nach der Führung des Processes mehr oder weniger reinen Chlorkalium; letzteres dürfte beim Grossbetrieb die Kosten für den aufgewendeten Carnallit zum grössten Theile decken.

Nach den Versuchen von Roscoe geben 72 Grm. Magnesium so viel Licht als 10 Kilogrm. Stearinkerzen. Nach Frankland (J. 1866. 3) ist das Magnesiumlicht zwar noch erheblich theurer als Stearin und Leuchtgas. Berücksichtigt man aber, dass Magnesium augenblicklich noch 360 M. kostet, während es sich mittels Elektricität wird für etwa $^1/_{20}$ dieses Preises herstellen lassen, so dürfte Magnesiumlicht doch sehr vortheilhaft werden können.

In entsprechender Weise werden auch Natrium, Kalium, Lithium, Calcium und andere Metalle hergestellt.

Besonders wichtig dürfte die Herstellung von Aluminium werden, welches R. Bunsen durch Elektrolyse des bei 200° schmelzenden Doppelsalzes Chloraluminiumnatrium erhielt. Die praktische Schwierigkeit der Trennung des ausgeschiedenen Aluminiums von dem Salzgemisch ist durch passende Temperaturregelung u. dgl. zu überwinden. Zu berücksichtigen ist ferner, dass wo möglich Gefässe von Kalk oder Magnesia zu verwenden sind, da Aluminium aus Thongefässen Silicium aufnimmt und brüchig wird. Das zur Herstellung von 1 Kilogrm. Aluminium erforderliche Doppelchlorid kostet nach Würz noch etwa 20 M. Es wäre daher zu versuchen, nach dem Vorschlage von Berthaut (J. 1881. 70) die erforderliche Menge desselben dadurch zu vermindern, dass man eine aus Thonerde und Kohle gepresste Platte als Anode anwendet, und dürfte es sich in diesem Falle empfehlen, den Zuleitungsdraht z (Fig. 9) der ganzen Länge nach durch die Anode zu führen, um den Leitungswiderstand möglichst zu verringern. Auch der bereits in anderer Weise von H. Rose, Deville und F. Wöhler verwendete Kryolith wäre zu versuchen, wenn seine Verwendung der schwierigeren Schmelzbarkeit wegen auch weniger bequem ist.

Nach Würz kostet die Herstellung von 1 Kilogrm. Aluminium mittels Natrium 65 M., während es zu etwa 90 bis 160 M. in den Handel kommt. Wenn das Metall aber trotz des hohen Preises bereits vielfach zu Wagebalken, Schmucksachen (J. 1881. 130), physikalischen Apparaten [1]), Löffeln und dergl. verwendet wird, so würde der Verbrauch desselben ohne Frage eine sehr grosse Ausdehnung erreichen, sobald dasselbe zu einem erheblich billigeren Preise geliefert würde. Durch Verwendung chemischer Reductionsmittel scheint hierzu wenig Aussicht vorhanden zu sein; wohl aber dürfte diese Frage durch Anwendung der Elektricität, vielleicht der Thermo-Elektricität [2]) gelöst werden.

---

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. 102.
2) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. 324.

Zur Herstellung von reinem Aluminium hat J. W. Mallet[1]) käufliches Aluminium, welches 96,89 Proc. Aluminium, 1,84 Proc. Eisen und 1,27 Proc. Silicium enthielt, mit Brom behandelt, das Bromid wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen und dann in einem aus Thonerde mit Natriumaluminat hergestellten Tiegel mittels Natrium reducirt. Das durch wiederholtes Umschmelzen mittels Löthrohr auf Aluminiumblech vollkommen rein erhaltene Aluminium war fast rein zinnweiss, ohne bläulichen Schein, stark glänzend. Der Bruch ist feinkörnig, seidenglänzend; das reine Metall ist weicher als das käufliche, gegen Säuren und Alkalien widerstandsfähiger. Das spec. Gewicht bei 4° ist 2,583, die spec. Wärme 0,2253.

W. H. Barlow[2]) macht auf die grosse Festigkeit des Aluminiums aufmerksam, welche dasselbe zur Herstellung von Apparaten sehr geeignet erscheinen lässt; die Zugfestigkeit von käuflichem Aluminium beträgt 1892 Kilogrm. für 1 Quadratcentim., die Dehnbarkeit 2,5 Proc.

Kupfer.

Untersuchung von Kupfer und Kupfererzen. Nach J. B. Mackintosh[3]) ist die elektrolytische Bestimmung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung unter Zusatz von Weinsäure oder Oxalsäure fehlerhaft. Das in Gegenwart organischer Stoffe niedergeschlagene Kupfer enthält Kohlenstoff und Wasserstoff, oft auch Stickstoff und Sauerstoff und hat ganz die Eigenschaften des sogenannten allotropischen Kupfers von Schützenberger. Mackintosh empfiehlt nun, 2 bis 4 Grm. des zu untersuchenden Erzes mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure zu lösen, mit Wasser zu verdünnen und zu filtriren. Die erhaltene Lösung wird in einer Platinschale der Elektrolyse unterworfen.

Zur Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Elemente behandelt R. Fresenius[4]) 100 Grm. desselben mit einer zur Auflösung genügenden Menge reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bis keine Einwirkung mehr erfolgt, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand aus und füllt das Filtrat zu 2 Liter auf. Den Rückstand spritzt man in eine Porzellanschale ab, gibt die Filterasche hinzu, verdunstet zur Trockne, bringt den Rückstand in einen Porzellantiegel, reibt etwa anhaftende Theilchen mit etwas kohlensaurem Natrium ab, welches man ebenfalls in den Tiegel bringt, setzt Schwefelkalium hinzu, schmilzt bei Luftabschluss, behandelt die erkaltete Schmelze mit Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand aus. Diesen erhitzt man sammt dem Filter mit mässig verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wäscht aus, verbrennt das Filter, erhitzt die Asche

1) Journ. Americ. chem. Soc. 1882 S. 147.
2) Oesterr. Zeitschrift 1882 S. 588.
3) Chemic. News 44 S. 279; 45 S. 101.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 229.

mit Salpetersäure, verdünnt und gibt das Filtrat zu der erst erhaltenen Lösung, hebt aber die Filterasche auf, welche einen Theil des Goldes enthalten kann. Die salpetersaure Lösung versetzt man mit wenig Salzsäure, lässt den etwa entstehenden Niederschlag von Chlorsilber absetzen, filtrirt und wägt als metallisches Silber. Die Lösung verdampft man mit Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleies, fällt aus dem Filtrate das etwa vorhandene Wismuth mit Schwefelwasserstoff und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium die Metalle der vierten Gruppe. Die aus der Schmelze erhaltene Schwefelleberlösung fällt man mit Salzsäure, filtrirt, behandelt den Niederschlag sammt Filter mit Brom haltiger Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, entfernt das vorhandene freie Brom mittels Ammoniak, säuert mit Salzsäure an, fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Schwefelmetalle ab, löst sie in schwach gelbem Schwefelammonium, filtrirt, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel zur Trockne, oxydirt den Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt Natriumhydrat und eine geringe Menge salpetersaures Natrium zu, schmelzt und bewirkt die Trennung des Antimons, Zinnes und Arsens nach dem Verfahren von H. Rose. Die Filter, durch welche man die Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium und die durch Salzsäure und Weinsteinsäure bewirkte Lösung des antimonsauren Natriums filtrirt hat, äschert man nach dem Auswaschen ein und behandelt die Asche, zu welcher man auch die oben aufbewahrte gibt, mit Königswasser. Man verdünnt, filtrirt, dampft zur Entfernung der Salpetersäure mit Salzsäure ein und fällt das Gold mit Eisenchlorür.

Man versetzt ein Liter von der ersten Lösung, welche somit 50 Grm. Kupfer entspricht, mit 4 Tropfen Salzsäure. Wird hierdurch Chlorsilber gefällt, so lässt man absetzen und fügt nochmals Salzsäure hinzu, bis alles Silber ausgefällt ist, vermeidet aber erheblichen Ueberschuss derselben. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung versetzt man in einer Porzellanschale mit 85 Grm. reiner Schwefelsäure, verdampft, bis alle Salpetersäure verjagt ist, fügt Wasser zu und erwärmt, bis alles schwefelsaure Kupfer gelöst ist, filtrirt, wäscht den Niederschlag von schwefelsaurem Blei mit Schwefelsäure haltigem Wasser, dann mit (besonders aufzufangendem) Weingeist aus, wägt und prüft es mit einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Ammon auf seine Reinheit. Die von schwefelsaurem Blei abfiltrirte Lösung füllt man zu 2 Liter auf, bringt davon in 4 Kochflaschen je 0,5 Liter, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser, versetzt mit je 50 Kubikcentim. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., erwärmt auf etwa 70° und fällt mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt der 4 Flaschen in eine tarirte, etwa 6 Liter fassende Flasche, mischt und wägt. Zieht man von dem Gesammtgewicht das der leeren Flasche und das des Schwefelkupfers, dessen Menge man aus der des Kupfers berechnet, ab, so erhält man das Gewicht der in der Flasche vorhandenen Lösung. Nach dem Absitzen zieht man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit so weit als

möglich ab und wägt die Flasche mit dem Reste der Flüssigkeit zurück. Man filtrirt die abgezogene Lösung, verdampft sie in eine Porzellanschale, bis die Schwefelsäure grösstentheils entwichen ist, erhitzt mit etwas Salpetersäure, versetzt mit Ammon, filtrirt, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon und bestimmt in dem Niederschlage etwa vorhandenes Eisen durch Fällen aus der mit Weinsäure und Ammon versetzten Lösung mit Schwefelammonium und Ueberführen des Schwefeleisens in Eisenoxyd. Aus dem Filtrate fällt man auf Zusatz von essigsaurem Ammon und nach dem Ansäuern mit Essigsäure, Nickel, Kobalt und Zink. Den Niederschlag mit dem Reste der Lösung in der grossen Flasche versetzt man bis zur stark alkalischen Reaction mit Alkalilauge, dann mit einer etwas Doppeltschwefelalkali haltigen Lösung von Schwefelnatrium, so dass sicher alles Schwefelantimon und Schwefelarsen gelöst werden, und erwärmt gelinde. Nun verdünnt man stark mit Wasser, mischt, wägt, hebt die Flüssigkeit so weit als möglich ab und wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Flüssigkeit zurück. Man filtrirt die abgehobene Flüssigkeit, säuert sie mit Salzsäure an, lässt absitzen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, behandelt ihn noch feucht mit Brom haltiger Salzsäure, verdünnt, filtrirt, versetzt mit Ammon, bis die Lösung farblos geworden ist, dann nach längerem Erwärmen mit Salzsäure. Aus der klaren Lösung fällt man jetzt die Metalle der 6. Gruppe mit Schwefelwasserstoff und trennt sie, wie vorhin angegeben wurde. Den Niederschlag von Schwefelkupfer bringt man jetzt auf das Filter, durch welches man die Flüssigkeit filtrirt hat, wäscht ihn mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthaltendem Wasser aus, löst ihn mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt, verdampft die Lösung unter Zusatz überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt die Salzmasse mit Wasser auf und filtrirt. Den unlöslichen Rückstand, in welchem alles Wismuth als basisches Chlorwismuth enthalten ist, löst man in Salzsäure, fügt Kalilauge zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, dann Cyankalium in einigem Ueberschuss und Schwefelkalium. Es scheidet sich das Wismuth als Schwefelwismuth aus, während das noch beigemischte Kupfer gelöst bleibt. Da das Schwefelwismuth etwas Schwefelnickel enthalten kann, löst man es in Salpetersäure fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das nun reine Schwefelwismuth entweder als solches, oder indem man es in Wismuthoxyd überführt.

Man versetzt ferner 400 Kubikcentim. der ursprünglichen Lösung, entsprechend 20 Grm. Kupfer, mit Ammon, bis der grösste Theil der freien Salpetersäure abgestumpft ist, dann mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Barium und lässt längere Zeit warm stehen. Enthielt das Kupfer Schwefligsäure, so erhält man einen Niederschlag von Bariumsulfat. Zur Ermittlung sehr geringer Mengen muss man das Kupfer nach H a m p e ' s Vorschlag im Chlorstrome behandeln, wobei jedoch die Anwendung von vulkanisirtem Kautschuk auszuschliessen ist. Schliesslich verdampft man 400 Kubikcentim. der ersten Lösung

(20 Grm. Kupfer entsprechend) wiederholt mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit etwa 1200 Kubikcentim. Wasser, fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff, bringt das Ganze in eine gewogene, etwa 2 Liter fassende Flasche, spült nach, mischt und wägt. Man lässt absitzen, zieht so viel als möglich von der überstehenden Flüssigkeit ab und wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung zurück. Die abgehobene Flüssigkeit wird filtrirt, unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure auf einen kleinen Rest abgedampft und etwa vorhandene Phosphorsäure mittels Molybdänsäure bestimmt.

Untersuchung des käuflichen Kupfers. Nach J. Löwe[1]) löst man 15 bis 18 Grm. Kupfer in warmer Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.; der unlösliche Rückstand (Gold, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Kieselsäure u. dgl.) wird in bekannter Weise untersucht; bei Gegenwart von Blei und Schwefel bleibt je nach der Menge beider alles Blei oder aller Schwefel als Bleisulfat ungelöst zurück. Zu der abfiltrirten salpetersauren Lösung setzt man unter Umrühren 2 bis 3 Tropfen reine Salzsäure und lässt darauf 36 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen. Bei Gegenwart von Silber scheidet sich dieses als Chlorsilber aus; sehr geringe Mengen genannten Metalls erzeugen oft erst nach einiger Zeit eine leichte Trübung (Schleier) und bedarf es deshalb eines längeren Stehens der Flüssigkeit in der Wärme, um die völlige Abscheidung des Chlorsilbers und dadurch die Klärung der Lösung zu bewirken. Nach erfolgter Ablagerung des Niederschlages und Hellung der Flüssigkeit sammelt man die meist nur geringen Mengen von Chlorsilber auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen kleinen Filter, wäscht nach dem beendeten Ablaufen der Lösung mit heissem destillirten Wasser gut aus, trocknet das Filter erst durch Auflegen auf Fliesspapier, dann bei 120° und wägt. Das vom Chlorsilber getrennte Filtrat wird mit einigen Tropfen Baryumnitratlösung versetzt, der nach einigem Stehen abfiltrirte Niederschlag von schwefelsaurem Baryum auf Schwefel berechnet. Das Filtrat bringt man in eine geräumige Porzellanschale und dampft den Inhalt derselben unter Zusatz eines mässigen Ueberschusses von reiner concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Der trockene Rückstand von schwefelsaurem Kupfer wird in heissem Wasser aufgenommen, wobei ein Bleigehalt des Kupfers als schwefelsaures Blei mit etwas schwefelsaurem Baryum ungelöst bleibt. Dieser unlösliche Rückstand wird auf einem bei 100° getrockneten und darauf gewogenen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, bei 100° wieder getrocknet und gewogen. Den Inhalt des Filters behandelt man darauf mit einer reinen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (Thiosulfat) in der Kälte, wäscht mit reinem Wasser aus, trocknet das Filter bei 100° und wägt darauf dasselbe. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge des schwefelsauren Bleies. Die von Blei- und Baryumsulfat abfiltrirte Lösung von schwefelsaurem Kupfer

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 516.

versetzt man in einem Becherglase mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit und lässt die ammoniakalische Lösung, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Stunden stehen. Bei Gegenwart von Eisen, Wismuth und Mangan scheiden sich diese als Oxyde aus. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit auf einem Filter gesammelt, erst mit ammoniakhaltigem Wasser, dann mit reinem gut ausgewaschen und darauf die Trennung der einzelnen gefällten Metalle nach bekannten analytischen Methoden vollzogen. Die klare ammoniakalische Kupferlösung versetzt man mit mehreren Tropfen einer Lösung von schwefelsaurer Ammoniak-Magnesia und lässt die Flüssigkeit wohl bedeckt 36 bis 48 Stunden stehen. Bei Gegenwart von Arsen im Kupfer scheidet sich das Arsen oder der Rest desselben völlig als arsensaure Ammonmagnesia aus. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen und nach bekanntem Verfahren die Menge des Arsens in demselben ermittelt. Zur Trennung der etwa mitgefällten phosphorsauren Ammonmagnesia löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure, reducirt mit Schwefligsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen, im Filtrate aber die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat. — Zur Nachweisung von Zink, Nickel und Kobalt säuert man die ammoniakalische Kupferlösung an, fällt mit Schwefelwasserstoff und das Filtrat mit Schwefelammonium. — Die Bestimmung des Kupferoxydulgehaltes durch Schmelzen des Kupfers im Wasserstoffstrome bietet des hohen Schmelzpunktes des Metalls wegen erhebliche Schwierigkeiten und lässt dieses höchst mühsame Verfahren nicht einmal den sicheren Schluss zu, dass der Sauerstoff des hiernach gefundenen Wassers einzig und allein vom Kupferoxydul herstammt, da auch einzelne im Kupfer des Handels in geringer Menge vorkommenden Metalle in Oxydform in demselben auftreten und durch erwähnte Methode bei hoher Temperatur, in gleicher Art wie das Kupferoxydul, unter Wasserbildung reducirt werden können. Das Verfahren die Menge des Kupferoxyduls im Kupfer durch eine Lösung von salpetersaurem Silber festzustellen, ist noch trügerischer als die Reduction unter Wasserstoffgas und liefert nicht einmal bei ein und derselben Probe des Metalls übereinstimmende Resultate. Man wird sich deshalb der Wahrheit mehr anschliessen, wenn man den, nach dem Verfahren der Reduction mittels Wasserstoff, aus dem Wasser berechneten Sauerstoff nicht gebunden an Kupfer als Kupferoxydul auswirft, sondern denselben als Sauerstoff bei Zusammenstellung der nach den Analyse gefundenen Bestandtheile so lange anführt, bis zuverlässigere Methoden zur Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer gefunden werden.

Bestimmung von Arsen in Kupfer. Nach H. A. Sexton[1]) ist die Trennung kleiner Mengen Arsen von Kupfer nicht durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung ausführbar. Die Fällung des Arseniks als Bleiarseniat, Zersetzung desselben durch Oxalsäure und darauf

1) Chemic. News 45 S. 255.

folgende Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff gibt zu niedrige Resultate. Noch ungenauer ist die Fällung als basisches Eisenarseniat in ammoniakalischer Lösung. Nach Sexton wird der Lösung des Kupfers in Salpetersäure etwas salpetersaures Eisen hinzugefügt, die Lösung mit Natron nahezu neutralisirt und ein Ueberschuss von essigsaurem Natrium hinzugegeben. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, der Niederschlag rasch filtrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und vom Schwefeleisen abfiltrirt. Das Filtrat wird angesäuert, das ausgeschiedene Schwefelarsen und Schwefelantimon mit rauchender Salpetersäure und Salzsäure gelöst und dann das Arsen als arsensaures Ammonmagnesium gefällt. Im Filtrat kann das Antimon bestimmt werden. Es ist noch zu berücksichtigen, dass man etwa doppelt so viel Eisen anwenden muss, als Arsenik in Lösung ist. Beim Zusatz des essigsauren Natriums geht die blassblaue Farbe der genügend neutralisirten Lösung in eine dunkelgrüne über. Das Becherglas muss vom Feuer entfernt werden, sobald das Sieden der Flüssigkeit beginnt, da sonst basisches Kupferacetat mit niederfällt, welches Veranlassung gibt, dass mit dem Kupfer haltigen Schwefeleisen Arsen niedergerissen wird.

J. Pattison[1]) löst je nach dem erwarteten Arsengehalte 100 bis 400 Grm. Kupfer in Salpetersäure, versetzt die abgekühlte Lösung mit Aetznatron, bis ein bleibender, fein vertheilter Niederschlag entsteht und setzt dann unter Umrühren eine sehr verdünnte Natronlauge hinzu, welche die doppelte Menge des voraussichtlich vorhandenen Arsens an Soda enthält. Man sammelt den Niederschlag, wäschst aus, löst in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und fällt als arsensaures Ammonmagnesium. Ist Phosphor zugegen, so löst man diesen Niederschlag in Salzsäure, fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff und dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung. Enthält das Kupfer erhebliche Mengen Eisen, so löst man den mit Natron erhaltenen Kupferniederschlag in Salzsäure, versetzt mit Ammoniak und Schwefelammonium, lässt etwa eine Stunde lang bei fast 100° stehen, filtrirt die Schwefelmetalle ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, oxydirt das ausgeschiedene Schwefelarsen mit rauchender Salpetersäure und fällt mit Magnesiamischung.

Das Extractionsverfahren für Kupferkiese auf dem Kupferwerke Balan in Siebenbürgen ist von R. Flechner[2]) in folgender Weise eingerichtet. Das Grubenhauwerk wird vom tauben Gestein und den zu armen Geschicken soweit geschieden, dass es in seiner Gesammtheit einen Durchschnittsgehalt von etwa 2 Proc. Kupfer trägt. Dieses in nussgrosse Stücke zerschlagene Rohmaterial wird hierauf in offenen, 38 bis 40 Tonnen fahrenden Stadeln vorgeröstet, dann zerkleinert. Das Quetschgut rollt unmittelbar aus den Zerkleinerungs-Apparaten auf den Beizplatz, wo es, nach dem Volumen gemessen, in

1) Chemic. News 45 S. 167.
2) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 462.

Mengen von je 300 Kilogrm. mit Eisenvitriollauge von 4 bis 6° B. zu einer mörtelartigen Beschaffenheit angerührt, in grossen Haufen von 15 bis 20 Tonnen zusammengeschaufelt, einige Tage in Ruhe gelassen wird. Die zum Beizen der Erzmehle erforderliche Eisenvitriollauge fällt als Abfallprodukt der Bearbeitung in grossem Ueberschuss und fliesst dem Beizplatz von selbst zu. Das gebeizte Material wird dann mittels eines einfachen Wassertonnenaufzuges in Rollhunden den Gasglühöfen [1]) zugeführt. Das Glühprodukt gelangt in die Extractionskästen. Die erste Auflösungsflüssigkeit (verdünnte Eisenvitriollauge von 3 bis 4° B. auf 30 bis 40° erwärmt) wird 16 bis 18 Stunden über der Erzpost stehen gelassen und wiegt bei 500 Liter Flüssigkeit und vorausgegangenem richtigem Glühprocess 20 bis 26° B., ist von stark bläulich grüner Farbe und enthält im Liter 250 bis 300 Grm. Vitriolsalze. Dieser ersten Flüssigkeit folgen dann 9 bis 10 Waschwässer, von denen das erste 6 bis 8 Stunden, jedes folgende immer kürzer und kürzer über der Erzpost gelassen wird, so dass einschliesslich der ersten Auflösungsflüssigkeit in 60 Stunden an 5 Kubikm. Flüssigkeit die 3 Tonnen Erze durchlaufen. Von der erhaltenen Kupferlauge wird ein Theil im Eindampfapparat — Holzkasten von 1500 Liter Fassung mit Blei ausgefüttert und mit einer 6 Meter langen Bleirohrschlange versehen — concentrirt und in entsprechenden Krystallisationsgefässen in bekannter Weise zu Kupfervitriol verarbeitet. Der überwiegend grösste Theil der Lauge aber wird mit Eisenabfällen und Eisenschwamm zu Cementkupfer ausgefällt. Die entkupferte Eisenvitriollauge gelangt zuletzt in einen in der Hüttensohle eingesenkten Sammelkasten, von wo sie mittels Pumpe nach einem ganz zu oberst aufgestellten Sammelkasten gehoben und von dort theils den obersten Kästen der Auslaugevorrichtung, theils dem Beizplatze, theils, wenn Ueberschuss vorhanden, dem Haldenplatze der Grube zur Unterstützung der natürlichen Cementwasser zufliesst.

Die Aufarbeitung der Kupfer haltigen Kiesabbrände in England bespricht A. Tamm [2]). Die Erze von den Gruben zu Tharsis u. a. werden auf Schwefelsäure verarbeitet und gelangen dann zu den Kupferextractionswerken, in denen ihr Kupfer- und Silbergehalt gewonnen wird. Der Rückstand vom Auslaugen besteht aus fast reinem Eisenoxyd mit nur 0,15 bis höchstens 0,2 Proc. Kupfer und 0,1 oder 0,2 Proc. Silber. Er wird als Eisenerz verkauft und kommt gemengt mit Hämatiterzen aus Spanien oder Cumberland zur Erzeugung von Bessemerroheisen. Die gerösteten Erze gehen zu der Extractionsanstalt; sie halten in Widnes, Glasgow u. s. w. 4 bis 4,5 Proc. Kupfer und 3 bis 4 Proc. Schwefel, in Newcastle aber 5 bis 7 Proc. Schwefel. Um 5 Proc. Schwefel zu erreichen, setzt man dort rohen Erzschlieg zu, dann wird das Erz mit 12 bis 18 Proc. Kochsalz gemengt, gewalzt und in Muffelöfen geröstet. Die Muffelöfen sind in-

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. *355.
2) Jern. Kont. Ann. 1882 Heft 2; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1882 S. 232.

wendig ungefähr 10 Meter lang, in Bede 10 bis 18 Meter. Zuerst streicht die Flamme über das Muffelgewölbe von einem Ofenende zum andern, dann unter dem Herdboden durch 4 Kanäle zurück und endlich noch einmal unter demselben durch 4 mit jenen abwechselnde Kanäle, ehe der Rauch zu der Esse geführt wird. Gibbs, Jackson u. Co. benutzen 18 Meter lange und innen 3,67 Meter breite Röstöfen. Man feuert sie mit Steinkohlen an einem Ende; die Flamme streicht nur einmal unter dem Herdboden weg, der aus feuerfesten Ziegelplatten besteht. Von den Oefen gehen die Gase durch die mit Koks gefüllten Condensationsapparate zur Gewinnung der Salzsäure, welche dann zum Auslaugen des Röstgutes allein genügt. Aus den Extractionslaugen fällt man das in Form von Chlorsilber mittels einer Kochsalzlösung gelöste Silber nach Claudet's Methode als Jodsilber, und das Kupfer fällt man mit Schmiedeeisenabfall. Zu Bede, wo man früher den Extractionsrückstand mit Kohlen im Flammofen reducirte und den dabei gewonnenen Eisenschwamm zum Cementiren anwendete, benutzt man jetzt Eisenabfall, der billiger ist, während man die Rückstände als Eisenerz verkauft. Aus dem nach Claudet's Methode gewonnenen Silber hat man in letzter Zeit Gold in nutzbringender Menge erhalten. Auf dem Tharsiswerk in Newcastle soll das Silber 1 bis 1,5 Proc. Gold halten, zu Widnes aber nur 0,28 Proc. Dieses Gold wurde bei der Extraction aufgelöst und mit Jodsilber wieder gefällt. In Widnes soll das Silber um so goldhaltiger sein, je mehr Bleisulfat mit dem Jodsilber sich ausscheidet, und zu Tharsis will man schon vor einigen Jahren Gold bemerkt haben, das sich mit Bleisulfat vor dem Silberfällen in Rinnen und Sümpfen metallisch absetzte. Beim Rösten scheint sich Goldchlorid zu bilden und, wenn keine Eisenoxydulverbindungen vorhanden sind, wird dasselbe von dem in der Lauge befindlichen Chlornatrium oder von anderen Chloriden aufgelöst.

T. St. Hunt[1]) empfiehlt (vgl. J. 1881. 71) folgendes Verfahren zur Kupferextraction. Wird Schwefligsäure in eine Kupferchloridlösung geleitet, so schlägt sich fast alles Kupfer als Chlorür nieder unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure: $2\ (CuCl_2) + SO_2 + 2\ H_2O = Cu_2Cl_2 + 2\ HCl + H_2SO_4$, bez. $2\ CuCl + SO_2 + 2\ HO = Cu_2Cl + HCl + SO_3,HO$. Tritt Schwefligäure in eine Lösung gleicher Aequivalente von Kupferchlorid und Kupfervitriol, so wird fast alles Metall als Chlorür ausgefällt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure: $CuCl_2 + CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O = Cu_2Cl_2 + 2\ H_2SO_4$, bez. $CuCl + CuO,SO_3 + SO_2 + 2\ HO = Cu_2Cl + 2\ SO_3,HO$. Wird ferner Kupferchlorür der Luft ausgesetzt, so nimmt es Sauerstoff auf unter Bildung eines Oxychlorids und Schwefligsäure wandelt dieses wieder in Chlorür um unter Entstehung von Schwefelsäure: $CuCl_2 . CuO + SO_2 + H_2O = Cu_2Cl_2 + H_2SO_4$, bez.

1) Verhandl. der Amerik. Institute of Mining Engin.; Chemic. News 44 S. 198; Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 315.

$CuCl, CuO + SO_2 + HO = Cu_2Cl + SO_3,HO$. Diese letzteren Reactionen finden nebeneinander statt, wenn Luft und Schwefligsäure durch Wasser streichen, in welchem Kupferchlorür suspendirt ist. Bei allen diesen Reactionen wird Schwefelsäure gebildet. Chlorsilber ist in der sauren Flüssigkeit, sowie in einer Kupfersulfatlösung unlöslich.

In der Praxis wird die zuerst erforderliche Kupfersulfatlösung durch Auslaugen von geröstetem Kies oder Behandlung oxydischer Erze mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Hierzu wird ein lösliches Chlorid, meistens Kochsalz gesetzt, und zwar so viel, dass auf 2 Mol. Kupfervitriol etwas mehr als 1 Mol. Chlornatrium kommt. Man kann dann annehmen, dass in der Lösung, neben Kupfersulfat, Kupferchlorid und Natriumsulfat enthalten sind: $2\,CuSO_4 + 2\,NaCl = CuSO_4 + CuCl_2 + Na_2SO_4$, bez. $2\,CuO,SO_3 + NaCl = CuO,SO_3 + CuCl + NaO,SO_3$.

Darauf wird Schwefligsäure eingepresst und fast alles Kupfer wird als Chlorür niedergeschlagen. Jeder Ueberschuss von Schwefligsäure in der Lösung wird dann durch eine zurückgehaltene Menge der Originallösung oxydirt, man lässt das Chlorür absetzen und verwendet die nur noch wenig Kupfer enthaltende saure Flüssigkeit zur Extraction von Kupfer aus oxydischen Erzen oder Hüttenprodukten. Wenn Silber im Erze zugegen ist, so genügt die geringe in der Lauge verbliebene Menge Kupferchlorür, um es in Chlorsilber überzuführen, nicht aber es zu lösen. Es bleibt in dem unlöslichen Rückstande zusammen mit metallischem Golde und Bleisulfat, wenn diese Metalle in dem Erz enthalten sind. Die Gewinnung und Trennung der edlen Metalle kann dann nach bekannten Methoden, durch Schmelzen, Auslaugen oder Amalgamation erfolgen. Die mit Kupfer beladene Lauge wird abgezogen, mit Kochsalz versetzt und wie vorher mit Schwefligsäure behandelt u. s. w. Etwa im Erz enthaltene Oxyde von Zink, Nickel und Kobalt gehen mit dem Kupfer in Lösung, werden aber nicht durch Schwefligsäure niedergeschlagen und reichern sich in der Lauge an, so dass sie schliesslich daraus gewonnen werden können.

Enthält das Erz kein Silber, so ist unwesentlich, ob die Hälfte oder die ganze Menge des in der Lösung enthaltenen Kupfersulfats durch Zusatz von Kochsalz chlorirt wird; der einzige Unterschied besteht dann im letzteren Falle darin, dass wie in der 1. Reaction sowohl Chlorwasserstoffsäure als auch Schwefelsäure gebildet wird. Natürlich geht dann neben Sulfat auch Chlorid in Lösung, wenn die saure Lauge auf eine Menge Erz einwirkt. Kupferchlorid löst aber Chlorsilber auf und schädigt bei einem Silbergehalt des Erzes das Ausbringen dadurch, dass ein Theil des Chlorsilbers beim Einleiten der Schwefligsäure mit dem Kupferchlorür niederfällt. Keinesfalls sollte ein beträchtlicher Ueberschuss von Kochsalz angewendet werden, da dasselbe die Löslichkeit des Kupferchlorürs erhöht. Das ausgefällte Kupferchlorür wird gesammelt und gewaschen. Es kann durch eingelegtes Eisen zu reinem Kupfer reducirt werden, wenn man es zum Abschluss der Luft und zum Weglösen des gebildeten Eisenchlorürs mit Wasser bedeckt: $Cu_2Cl_2 + Fe = 2\,Cu + FeCl_2$, bez. $Cu_2Cl + Fe = 2\,Cu + FeCl$. Die Eisen-

chloridlösung kann an Stelle des Kochsalzes der nächsten Kupfersulfatlösung zugesetzt werden. Ist Eisen nicht billig zu haben, so kann man das Kupferchlorür durch Kochen mit Kalkmilch in Oxydul überführen: $Cu_2Cl_2 + CaO = Cu_2O + CaCl_2$. Das Kupferoxydul kann leicht zu Garkupfer verschmolzen und das gebildete Chlorcalcium an Stelle des Kochsalzes der Vitriollösung zugesetzt werden; in diesem Falle muss jedoch der niederfallende Gips durch Decantiren entfernt werden, ehe man Schwefligsäure einleitet.

Die Kupfersteinverhüttung in der Bessemerretorte bespricht A. Tamm[1]), auf Grund eines Besuches der unter Manhes' Leitung stehenden Kupferwerke zu Eguilles und Vedènes. Was darnach die Praxis von dem Patent Manhes (J. 1881. 72) sich angeeignet hat, beschränkt sich auf die Rohkupfergewinnung im Bessemerofen aus einem etwa 33 Proc. Kupfer haltenden Stein; nebenbei sollen bisweilen auch reichere Kupfersteine auf die gleiche Weise verarbeitet werden. Aber für ärmere Steine ist der Process weniger lohnend, und solche mit unter 20 Proc. Kupfer werden in Eguilles danach nicht mehr verhüttet. Der Grund hiervon liegt darin, dass das Eisen sich auf Kosten des Ofenfutters verschlacken muss. Denn während ein Stein mit 33 Proc. Kupfer gewöhnlich 35 bis 40 Proc. Eisen hält, steigt dieser Gehalt bei nur 20 Proc. Kupfer auf etwa 50 Proc. Um nun aus diesem Stein dieselbe Kupfermenge zu gewinnen, wie aus jenem, muss mindestens doppelt so viel Eisen verschlackt werden, und mit einem Ofenfutter kann man deshalb nur halb so viel Kupfer produciren, wie in jenem Falle. Diese Methode kann also auf diese Weise in kleinen Oefen und ohne Kieselsäurezusatz für ärmere Steine oder gar für kupferhaltigen Schwefelkies nicht benutzt werden; in diesem Falle muss man mindestens einen genügend reichen Stein ohne zu grosse Kosten oder Kupferverluste produciren und die Schwefligsäure ohne Ungelegenheit in die freie Luft entweichen lassen können. Wo diese Bedingungen sich erfüllen und wo, wie in Eguilles, Wasserkraft existirt, da bietet diese Methode durch Ersparniss an Brennmaterial, Arbeitslohn und Zeit unbestreitbar grosse Vortheile dem gewöhnlichen Rösten und Verschmelzen des Rohkupfers gegenüber (S. 134).

Die Verhüttung Silber haltiger Kupfererze in Japan[2]) wird erörtert und von E. F. Mondy[3]) die Raffinirung des Kupfers in Japan besprochen.

Ueber die Zugutemachung von Kupferrohbären. Beim Verblasen von Kupferkiesen, insbesondere in Schachtöfen mit einseitigem Windzutritt, veranlasst häufig eine Ausscheidung von metallischem Eisen den Beginn einer Ansatzbildung, an welcher dann bei weiterem Anwachsen auch Lech und Schlacke, sowie sonstige Metallgehalte des Schmelzgutes erstarren und einen mit dem Ofenfutter verwachsenen

1) Jern Kont. Ann. 1882 Heft 2; Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 180.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 269.
3) Iron 19 S. 621; 20 S. 3.

Ofenstock von 3 bis 6 Tonnen bilden, welcher schliesslich zur Einstellung der Arbeit nöthigt. Solche Ofenstöcke, sogen. Rohbären, findet man fast bei allen älteren Kupferhütten, oft mehr als 10 000 Tonnen, theils auf der Schlackenhalde, theils in den Hüttenräumen, vor den Schmelzöfen im Boden eingesenkt, angesammelt. Dieselben enthalten in sehr wechselnden Verhältnissen 20 bis 80 Proc. metallisches Eisen, 2 bis 10 Proc. Kupfer, theils an Schwefel gebunden, theils metallisch in Körnern oder haarförmig, ferner häufig Nickel, Kobalt, Gold, Silber und Molybdän. Die Gewinnung dieser Metalle ist nach R. Flechner[1] namentlich wegen der Zerkleinerung der schweren Stöcke oft sehr schwierig. Auf einer Hütte in Westfalen wurden bei der Verarbeitung solcher Rohbären wegen ihres Gehaltes an Nickel und Kobalt monatlich 400 bis 500 Tonnen derselben, welche aus dem Mansfeld'schen Bezirk in bis zu 250 Kilogrm. schweren Stücken zugeführt wurden und neben etwa 80 Proc. Eisen 4 bis 8 Proc. Kupfer, 3 bis 5 Proc. Molybdän und 2 bis 4 Proc. Nickel und Kobalt enthielten, ohne weitere Zerkleinerung und ohne Zusätze mit Koks in runden Oefen mit 8 Windformen eingeschmolzen. Das ununterbrochen abfliessende Schmelzgut wurde durch einen Windstrahl von bedeutender Pressung in feines Schrot zerstäubt, welches in einen vom Spritzregen durchkreuzten Raum hineingeblasen wurde und sich dort auf den mit Wasser bedeckten Boden ablagerte. Dieses wurde dann in Flammöfen geröstet und mit Quarz und Schwefelkies gattirt zu Lech verschmolzen. Auf dem Nickel- und Kupferwerke Sagmyra bei Falun verarbeitete Flechner vortheilhaft grosse Mengen Nickel haltiger Rohbären durch Zersprengen mit Dynamit und Zusetzen bei der Erzschmelzung. Gleichzeitig wurden auf dem grossen Kupferwerke in Falun mit Erfolg die dort angesammelten Gold und Silber haltigen Rohbären durch eine Scheidung mittels Schwefelsäure aufgearbeitet. Auch auf dem Baláner Kupferwerke, welches seit mehr als 70 Jahren im Betriebe ist, werden die in grosser Menge angesammelten Rohbären jetzt verarbeitet. Die oft über 4 Tonnen schweren Massen werden theils mittels Dynamit, theils unter einem Schlagwerke mit einer 800 Kilogrm. schweren, von 13 Meter Höhe fallenden Gusseisenbirne in Stücke von nicht über 1 Tonne schwer zertrümmert und diese auf einen Saigerherd gebracht. Unter allmählicher Ablösung noch anhängender Ofenfuttersteine fliesst ununterbrochen eine mit Lech untermischte Schlacke ab, ein theilweise abgefrischtes Eisen bleibt schliesslich auf dem Herde liegen, welches, noch glühend und weich herausgezogen, in kleine Stücke zerschrotet und dann als Ausfällungseisen verwendet wird. Die gemischte Schlacke wird hierauf, mit geröstetem Erz und Kalk gattirt, im Krummofen verblasen, wobei ein Lech von 15 bis 22 Proc. Kupfergehalt und eine von Kupfer freie, zur Herstellung von Schlackenziegeln sehr gut geeignete Schlacke erhalten werden. Dieser Lech wird dann in gewöhnlicher bekannter

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 408.

Weise geröstet und mit Quarz und Ofengekrätze auf Schwarzkupfer verarbeitet, welch letzteres zur Rosettirarbeit gelangt.

P. Manhes in Lyon (D. R. P. Nr. 16309 und 18900) will Kupfererze in Bessemerbirnen verarbeiten (vgl. J. 1881. 72). Zu diesem Zweck schmilzt man die Schwefel haltigen Kupfererze in einem Gebläseschachtofen nieder und behandelt die erhaltenen Leche wie Roheisen in der Bessemerbirne, bis die Entwicklung der Schwefligsäure aufhört. Um das gewonnene Rohkupfer hämmerbar zu machen, wird Holzkohlenpulver eingeblasen und schliesslich mit einer Holzstange gepohlt. Will man das Rohkupfer auf Gold und Silber verarbeiten, so entfernt man die Schlacken, fügt als Wärmeentwickler Mangan, Phosphor oder Silicium hinzu, bläst, bis fast alles Kupfer oxydirt ist und in dem übrig gebliebenen Regulus die Edelmetalle so weit angereichert sind, dass sich die direkte Verhüttung lohnt.

Zur Reinigung des Kupfers rührt F. A. Hesse Söhne in Heddernheim bei Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 16683) in das geschmolzene Rohkupfer die Carbonate der Alkalien und alkalische Erden ein. — J. Garnier[1]) empfiehlt, das Kupfer mit einem Gemisch aus Kalkstein und Manganoxyd zu schmelzen. Es soll dadurch namentlich das Arsen entfernt werden. Derselbe (Engl. P. 1881 Nr. 2334) empfiehlt zum Raffiniren des Schwarzkupfers den Herd mit basischem Futter zu versehen, um unter Mitanwendung von Dolomit, Kalkstein, Flussspath u. dgl. Arsen, Antimon und Phosphor zu entfernen.

T. J. Vautin in North Fitzroy (Engl. P. 1881 Nr. 5589) will zum Raffiniren von unreinem Kupfer durch das geschmolzene Metall Sauerstoff oder Chlor hindurchpressen oder solche Stoffe hinzufügen, welche Sauerstoff und Chlor entwickeln.

Durch Schmelzen von Kupfer mit Salz verlor dasselbe nach R. Monger[2]) je nach dem Grade der Uebergare 0,47 bis 4 Proc. am Gewicht, anscheinend durch Reduction des Kupferoxyduls.

Die Kupferraffinerie in den Vereinigten Staaten bespricht eingehend T. Egleston[3]). Es wird hierzu fast nur das gediegene Kupfer vom Obernsee verwendet, welches jetzt in den 3 Werken zu Hancock, Detroit und Pittsburg so verarbeitet wird, dass im Flammofen reines Kupfer und reiche Schlacke erhalten werden. Zu Detroit und Hancock werden dann die Raffinirschlacken und Krätzen im Schachtofen auf Schwarzkupfer und arme Schlacken verarbeitet. Die am Obernsee und zu Detroit für je 10 Tonnen Rohkupfer verwendeten Oefen sind 4,3 Meter lang und werden mit Unterwind betrieben, unter Verwendung langflammiger Kohlen aus Ohio. Der mit Aschenfall *b* versehene Feuerraum *F* (Fig. 10 und 11) wird durch die Thür *m* beschickt, der mit Arbeitsöffnung *l* versehene Schmelzherd *H* durch die Thür *k*, während grosse Stücke durch eine Oeffnung im Gewölbe eingeführt werden, deren

1) Compt. rend. 93 S. 1148.
2) Chemic. News 45 S. 80.
3) Engin. Mining Journ. 33 S. 167, 183, *196 und 209.

bewegliches Gewölbe q durch Kettenträger x gehoben wird. In dem die Feuerung umgebenden Mauerwerk befinden sich Luftzuführungskanäle a, in der Feuerbrücke c der mit Regulirschieber s versehene Luftkanal e. Die Gase entweichen durch Fuchs o zu dem 18 Meter

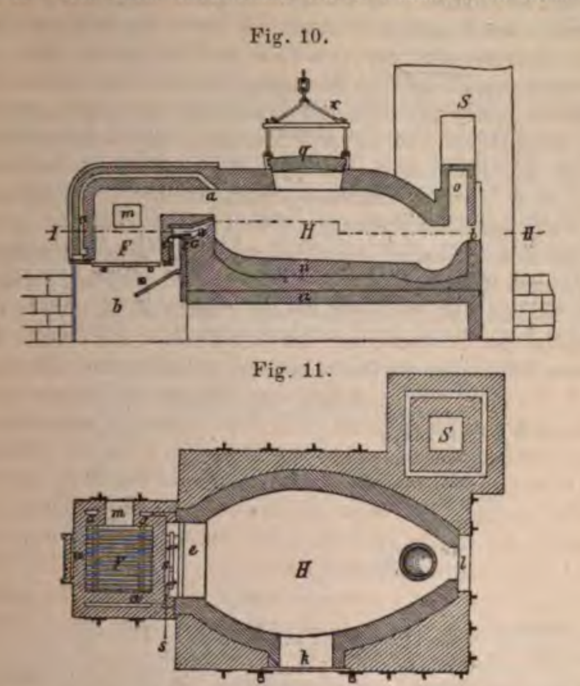


Fig. 10.

Fig. 11.

hohen Schornstein S. Der Pittsburger Ofen [1] ist diesem sehr ähnlich; für 5 Tonnen Kupfer ist der Herd 2,1 Meter breit und 3,3 Meter lang. Zur Herstellung der Herde setzt man auf das Fundament ein 0,4 bis 0,8 Meter hohes Gewölbe u, bringt darauf ein 16 bis 20 Centim. dickes Bett von reichen Schlacken und Waschabgängen, darüber den eigentlichen Herd n aus Sand und Bruchkupfer. Man feuert zu diesem Zweck 20 Stunden lang, bringt dann auf den blossen Herd eine 0,6 bis 0,9 Meter hohe Schicht von scharfem gewaschenen Flusssand, erhitzt, gibt ihm mit einem Bleche die richtige Gestalt, klopft mit einem Schlegel fest, schliesst die Thüren, erhitzt den Herd 12 Stunden lang zur Weissglut, bis der Sand zusammengesintert ist, lässt den Ofen 2 Stunden lang abkühlen und bringt etwa 500 Kilogrm. Bruchkupfer hinein. Hat sich das geschmolzene Kupfer mit dem Sand gemischt, so kühlt man den Ofen ab, schöpft das nicht in den Herd eingedrungene Kupfer möglichst aus und wiederholt das Verfahren 2 bis 3mal, bis das Bett 0,3 bis 0,5 Meter dick ist. Der alte Herd eines Pittsburger Ofens enthielt:

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *334.

Kupfer	31,76
Eisenoxyd	3,71
Maganoxyd	Spur
Blei	0,16
Kalk	1,05
Magnesia	0,12
Thonerde	3,83
Kieselsäure	58,91

Die Pittsburger Oefen halten etwa 6 Monate.

Bei der Verarbeitung des Rohkupfers vertheilt man zunächst das feinkörnige Metall auf dem Herde und bringt dann durch die Oeffnung des Gewölbes die dicken Stücke, „Massen" genannt, darauf. Am Oberasee besteht eine Beschickung aus Rohkupfer, 25 bis 30 Proc. Kupfer enthaltenen Schlacken und Kalkstein. Eine solche Beschickung enthält 8 bis 9 Tonnen Erz mit 80 bis 85 Proc. Kupfer. Eine derartige in Pittsburg verwendete Schlacke ergab bei der mechanischen Analyse 8,2 Proc. metallisches Kupfer und 91,8 Proc. Abgesiebtes; letzteres bestand aus:

Eisenoxydul	7,71
Kupfer	18,78
Sauerstoff an Kupfer gebunden	4,74
Zinkoxyd	0,26
Nickeloxyd	0,34
Manganoxyd	0,07
Thonerde	13,48
Kalk	10,25
Magnesia	2,10
Kieselsäure	41,07
	98,80

Der geschlossene Ofen wird allmählich in Hitze gebracht, bis alles in Fluss gekommen ist, da bei rascher Temperatursteigerung die obere Schicht schmilzt und die untere bedeckt, so dass diese dann nur bei einem grösseren Aufwand an Brennstoffen in Fluss kommt. Die beim Einschmelzen gebildete, meist 5 bis 14 Proc. Kupfer enthaltende Schlacke wird 4 bis 6mal ausgezogen und im Flamm- oder Schachtofen weiter entkupfert. Fünf Schlackenproben aus Pittsburg hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Metallisches Kupfer	3,40	0	3,37	0,51	0
Abgesiebtes	96,60	100,00	96,63	99,49	100,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Das Abgesiebte:					
Eisenoxydul	12,46	11,43	12,01	12,02	10,53
Kupfer	4,82	4,93	5,05	5,80	5,44
Sauerstoff im Kupfer	1,22	1,24	1,28	1,46	1,37
Zinkoxyd	0,37	0,56	1,52	0,75	0,43
Nickel	0,06	—	0,47	0,18	0,08
Manganoxyd	0,05	0,04	0,15	0,13	0,12
Thonerde	15,71	14,52	15,21	14,48	15,36
Kalk	14,34	14,75	14,79	15,25	11,81
Magnesia	4,07	3,99	4,11	3,90	2,57
Kieselsäure	45,32	46,94	45,81	44,66	49,83
	100,42	98,40	100,40	98,23	97,54

Das Kupfer enthält jetzt etwa 0,72 Proc. Sauerstoff. Nun wird unter Luftzutritt durch Gewölbe, Aschenfall und Feuerbrücke (vgl. Fig. 10) und unter Umrühren das Kupfer weiter erhitzt (Verblasen), die entstehenden 12 bis 40 Proc. Kupfer enthaltenden Schlacken von Zeit zu Zeit abgezogen, um sie nebst den Raffinirschlacken zur nächsten Beschickung zu geben, bis das Kupfer übergar ist, d. h. etwa 1 Proc. Sauerstoff enthält. Nun wird durch Entfernung des Sauerstoffes mittels Polen raffinirt, indem man die Oberfläche des Metalles völlig von Schlacke reinigt, mit Kluftholz und Holzkohle bedeckt und den Polstab einsenkt. Alle 10 bis 15 Minuten werden Proben genommen, bis sich keine schwarzen Flecken mehr auf der Bruchfläche zeigen, diese vielmehr sehnig und seidenglänzend ist. So oft Probe genommen wird, nimmt man den Polstab heraus, entfernt die etwa entstandene Schlacke und setzt wieder Kohle zu. Einige Werke setzen während des Raffinirens 0,05 bis 0,07 Proc. Blei hinzu, namentlich wenn das Kupfer zu Blech verarbeitet werden soll, und wird dann der Polstab eingesetzt, sobald das auf dem Kupfer vertheilte Blei geschmolzen ist. Bei einem Versuche betrug der Sauerstoffgehalt des Bades:

Vor Zusatz des Bleies	0,53 bis 0,55 Proc.
Nach „ „ „	0,55
„ 10 Minuten langem Polen . .	0,56
„ 15 „ „ „ . .	0,44 bis 0,46
„ 18 „ „ „ . .	0,29

Beim Raffiniren ohne Blei:

	I	II	III	IV	V	VI
Nach 30 Min. langem Polen	0,19	0,25	0,55	0,37	0,44	0,19
„ 45 „ „ „	0,14	—	0,56	0,25	0,48	0,12
„ 60 „ „ „	0,12	—	0,44	—	0,48	—

Das Polen geschieht bei möglichst hoher Temperatur und möglichst vollständigem Luftabschluss. Durch zu langes Polen wird das Kupfer brüchig, hellgelb, stark glänzend und völlig spiegelnd. Ueberpoltes, anscheinend Kohlenstoff enthaltendes Kupfer enthält aber immer noch etwas Sauerstoff. Bei Gegenwart von viel Kohlenstoff und Sauerstoff bildet sich Kohlenoxyd, welches das Kupfer porös macht. Das Ausschöpfen des mit Kohle bedeckt zu haltenden Kupfers geschieht unter wiederholter Probenahme und bei möglichst neutraler Flamme, während auch wohl Kluftholz auf der Oberfläche des Kupfers verbrannt wird. Der Sauerstoffgehalt des Kupfers während des Ausschöpfens betrug:

	I	II	III	IV	V
Bei Anfang des Ausschöpfens	0,10	0,24	0,60	0,22	0,11 Proc.
In der Mitte „ „	0,12	—	0,19	0,41	0,10
Am Ende „ „	0,10	0,30	—	0,43	0,12

Die Beschickung des Ofens und das Schmelzen nehmen etwa 12 Stunden in Anspruch, die Entfernung der Schlacke 4 bis 5, das Verblasen 1,5 bis 2, das Raffiniren und das Auskellen je 2 Stunden, das ganze Verfahren somit 22 Stunden, so dass zur Ausbesserung des Herdes etwa 2 Stunden übrig bleiben. Gefeuert wird jede Stunde einmal. Die

reichen Schlacken werden am Obernsee in einem Schachtofen auf Schwarzkupfer und absetzbare Schlacken verschmolzen, in Pittsburg erst im Flammofen und die dabei erhaltenen reichen Schlacken im Schachtofen. In Hancock und Detroit werden die 5 bis 12 Proc. Kupfer enthaltenden Schlacken dem Schachtofen übergeben, der Krätz vom Polen geht zum Raffinirofen, und zwar beträgt die im Schachtofen verschmolzene Schlackenmenge etwa 35 Proc. vom Gesammtgewicht der Beschickung des Raffinirofens. Als Schachtofen wird namentlich ein entsprechend abgeänderter, 3 Meter hoher Cupolofen von Mackenzie verwendet, mit elliptischem Querschnitt, dessen Mauerwerk mit einem Eisenmantel versehen ist. Er hat in der Formgegend Wasserkühlung und zur Windzuführung einen ringförmigen Schlitz. Die Beschickung besteht aus 7 Tonnen Kohle, 20 Tonnen Schlacke und 8 bis 9 Tonnen Kalk; dann setzt man etwa 0,5 Tonnen Kupferabfälle hinzu und bläst mit einer 45 Centim. Wassersäule entsprechenden Windpressung. In 10 Stunden schmilzt jeder Ofen 18 bis 20 Tonnen Schlacken durch, wobei die Schlacken abwechselnd durch 2 Augen in Behälter an der einen Seite ausfliessen, während das Kupfer an der entgegengesetzten Seite abgestochen wird. Enthalten die Schlacken mehr als 0,75 Proc. Kupfer, so werden sie nochmals verschmolzen. Jede Schmelzung gibt 29 bis 30 Tonnen Schlacke und werden in 10 Stunden etwa 1000 Kilogrm. Schwarzkupfer erhalten, welche mit dem Rohkupfer in den Raffinirofen gehen. In Pittsburg werden die reichen Schlacken, welche vor dem völligen Flüssigwerden des Kupfers entstehen, im Cupolofen verschmolzen.

Die besten Sorten Obernsee-Kupfer hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

Kupfer .	99,92	99,900	99,890	99,870	99,830	99,82	99,810	99,80
Eisen .	—	—	0,005	—	—	—	0,008	—
Nickel .	—	0,002	0,003	0,003	0,030	—	—	0,02
Kobalt .	—	—	—	—	Spur	0,09	Spur	—
Blei . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Silber .	0,03	0,030	0,030	0,020	0,030	0,06	0,030	0,01
Sauerstoff	0,28	0,280	0,190	0,270	0,220	0,28	0,300	0,28
	100,23	100,212	100,118	100,163	100,083	100,25	100,148	100,14

Andere Proben enthielten 99,53 bis 99,78 Proc. Kupfer, 0,005 bis 0,044 Proc. Blei, 0,02 bis 0,12 Proc. Silber, 0,01 bis 0,04 Proc. Eisen, 0,002 bis 0,08 Proc. Kobalt und Nickel, 0,002 bis 0,07 Proc. Zink.

Gut raffinirtes Kupfer aus Arizona ist ebenso rein als das vom Obernsee, wie folgende Analysen zeigen:

Kupfer	99,990	99,990
Eisen	0,021	0,014
Zink	Spur	Spur
Silber	0,008	0,008
	100,019	100,012

Weniger gut ist das aus Colorado-Erzen erhaltene Kupfer, welches Tellur enthält und nur zur Herstellung von Messing tauglich erscheint.

Bemerkenswerth ist, dass fast alles amerikanische Kupfer, sowohl das vom Obernsee, wie auch das aus Schwefelerzen des Ostens dargestellte, kein Arsen, Antimon und Wismuth enthält. Das Kupfer aus den unreinen Schwefelerzen des Westens (I) und das aus den Ore-Knob-Erzen (II)[1]) hat folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kupfer	99,650	99,80
Sauerstoff	0	0,39
Kohlenstoff	0	0
Schwefel	0	0
Arsen	0,088	0
Antimon	0,035	0
Blei	0,044	0,01
Silber	0,066	0,05
	99,883	100,25

Mansfelder Kupferraffinad vom Jahre 1880 enthielt dagegen[2])

	A	B
Kupfer	99,394—99,550	99,110—99,270
Silber	0,028— 0,030	0,016— 0,020
Blei	0,043— 0,103	0,134— 0,259
Eisen	0,025— 0,132	0,019— 0,024
Nickel	0,239— 0,275	0,314— 0,405
Arsen	—	0,101— 0,144

Elektrolytisches Kupfer. Trotz des anscheinend lockeren Gefüges dieses Kupfers besitzt dasselbe nach Ernst[3]) doch eine grosse Zähigkeit und Dehnbarkeit. Bei Versuchen, welche jüngst in einem Messingwerke ausgeführt wurden, hat sich herausgestellt, dass sich die Bleche bei einmaligem Durchziehen durch die Walzen bedeutend stärker längten und weniger schnell Federkraft annahmen, als dies bei der Verwendung irgend einer anderen Kupfersorte der Fall war. Dies hat ein weit weniger häufiges Ausglühen der Bleche und demgemäss ein wesentliches Ersparniss an Brennmaterial und Löhnen zur Folge. Weit fühlbarer treten die erwähnten Eigenschaften des Kupfers bei der weiteren Verarbeitung der Bleche, beziehungsweise beim Pressen desselben, hervor. Untersätze von Kirchenleuchtern sind blos in einem Drucke, ohne auch nur ein einziges Mal gehämmert oder ausgeglüht worden zu sein, auf eine ansehnliche Höhe mit verschiedenen Ausbiegungen gebracht worden, ein Umstand, der eben, neben der grossen Dehnbarkeit, für die erwähnte Zähigkeit des Metalles spricht. — Nach G. W. Maynard[4]) wurden in Birmingham mittels einer 15pferd. Maschine wöchentlich 2,5 Tonnen Kupfer niedergeschlagen (vgl. S. 121).

1) Vergl. Engineering Mining Journ. 32 S. 252.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 469.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 142.
4) Engineering Mining Journ. 33 p. 120.

Blei.

Den Frischglückzecher Bleierzgang zu Mies bespricht J. Schmuck[1]), — die Bleierze von Leadville M. W. Iles[2]), — Büttgenbach[3]) die Lintorfer Bleiwerke, namentlich die dortige Aufbereitung. — Die mechanische Aufbereitung der Erze in den Aufbereitungsanstalten des Emser Blei- und Silberwerkes bei Bad Ems bespricht C. Blömeke[4]), degl. die Aufbereitungsanstalten zu Laurenburg und Clausthal[5]).

Der Fortschauflungsofen für Bleigeschicke von M. Dérer[6]) zeichnet sich dadurch aus, dass der den Feuerraum *A* (Fig. 12 und 13) und den 3,5 Meter langen, an der Feuerbrücke 2 Meter breiten Schmelzraum *C* enthaltende Theil des Ofens schmäler, aber länger genommen ist als bei den bisher üblichen Fortschauflungsöfen und dass das

Fig. 12.

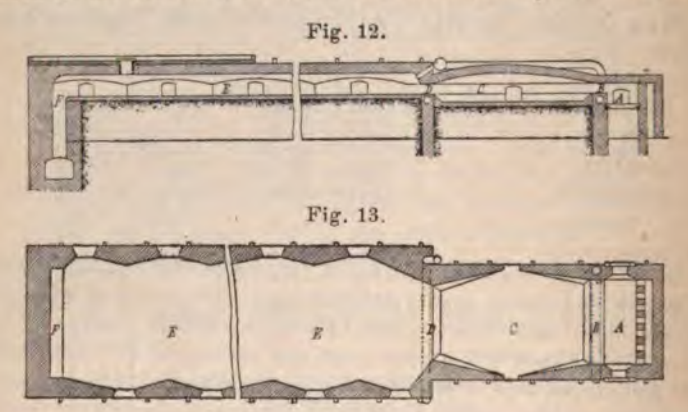


Fig. 13.

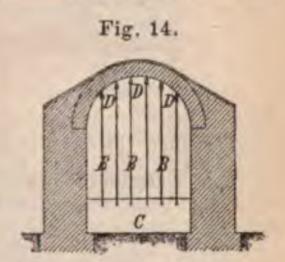
Gewölbe doppelt geneigt ist, um hierdurch eine bessere Ausnützung der Wärme zu erzielen. Der Raum gegen die Fuchsbrücke *B* zu ist etwas verjüngt, um die erzeugte Wärme zusammenzuhalten und den Schmelzraum in allen seinen Theilen gleichmässig zu erhitzen. Der 0,6 Meter breite und 2 Meter lange Feuerrost ist mit Ober- und Unterwind versehen. Die heissen Gase gelangen aus dem Schmelzraume *C* in den 17 Meter langen und 3 Meter breiten Röstraum *E*. Da aber diese Gase nur noch wenig freien Sauerstoff enthalten, welcher zur oxydirenden Röstung nicht genügen würde, so wird durch das Gewölbe gleichmässig vertheilt atmosphärische Luft mittels eines Gebläses zugeführt, welche in Kanälen der Feuer- und Fuchsbrücke *B* und *D* vorgewärmt ist.

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 282 und 424.
2) Engineering Mining Journ. 33 S. 53.
3) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 40 und 360.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 289, 333 und 345.
5) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 29, 37 und 141.
6) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 S. 670.

Das Gasgemisch entweicht schliesslich durch den Fuchskanal F zum Schornstein.

Vorrichtung zur Flugstaubablagerung der Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerkes in Ems. Nach Versuchen von M. Freudenberg ist der Absatz von Flugstaub abhängig von der Temperatur der Gase und der Grösse der Wandflächen. Dem entsprechend nimmt die Ablagerung in den oberen Kammerabtheilungen rascher ab als in den unteren. Der Gehalt des Flugstaubes an Silber, Zink und Antimon ist am grössten in der Nähe des Ofens und nimmt mit der Länge der Kanäle ab. Entnommene Proben enthielten 60,5 bis 67 Proc. Blei, 3,2 bis 4,2 Proc. Zink, 0,003 Proc. Silber, 14,1 bis 14,8 Proc. Schwefelsäure, 5,4 bis 6,2 Proc. Schwefel, 1 bis 2,1 Proc. Eisenoxyd und Thonerde, 5,8 bis 8 Proc. Kohle, 0,3 bis 0,4 Proc. Antimon, 0,16 bis 0,24 Proc. Arsen und 0,6 bis 1,2 Proc. Kalk. Es hat sich ferner gezeigt, dass die in den Rauchkanälen als Flugstaub sich ablagernden Metallmengen in gleichem Verhältniss stehen zur Quadratfläche der Kanalwandungen, dass also in demselben Verhältniss, in welchem die inneren Flächen der Rauchkanäle zunehmen, auch eine Zunahme der als Flugstaub sich ablagernden Metallmengen stattfindet. Am einfachsten und billigsten werden die inneren Rauchkanal- bezieh. Rauchkammerflächen durch möglichst dünne Platten, Gewebe oder Geflechte vergrössert, welche, ohne dass sie den Kanalquerschnitt wesentlich verkleinern, parallel der Zugrichtung im Inneren der Kanäle bezieh. Kammern angebracht werden. Dies geschieht nach dem Patente der genannten Gesellschaft (*D. R. P. Nr. 17 513) durch Aufhängen dünner Eisenbleche, auch alter Trommel- und Setzsiebe B (Fig. 14) an Haken D. Zur Sicherung des bereits abgelagerten Flugstaubes gegen weiteres Fortreissen durch den Zug sind in Entfernungen von 3 zu 3 Meter 0,6 Meter hohe Quermauern C angebracht.

Fig. 14.



Rauchcondensator. Griffith[1]) leitet den Hüttenrauch in einen Behälter, wo derselbe mit zerstäubtem Wasser zusammentrifft.

Zur Reduction von Erzen wollen A. C. d'Alma und F. Girot in Paris (Oesterr. P. v. 13. Oct. 1881) Schachtöfen mit Generatorgas aus Holz- und Korkabfällen verwenden. — In entsprechender Weise will A. Stamm[2]) Bleierze mit Steinkohlengas reduciren.

Struktur und Zusammensetzung der Freiberger Bleischlacken. Die beim Verschmelzen der Bleierze fallenden Schlacken erscheinen nach Stelzner[3]) nach dem Erstarren in konisch

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1882 S. *122; Dingl. polyt. Journ. 245 S. *334.
2) Engineering Mining Journ. 33 S. 53.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 62.

geformten, 58 Centim. hohen und 50 Centim. weiten gusseisernen Tiegeln bei der gewöhnlichen Bleiarbeit in der Regel als eine zusammenhängende Masse von dunkelgrünlich oder bräunlich grauer Farbe und mattem Glanze. Man kann ausserdem erkennen, dass sie zum grössten Theile aus dünnen Krystalltafeln bestehen, welche bald parallel, bald richtungslos geordnet sind. Während des Erstarrens bilden sich zuweilen auf den frei bleibenden Oberflächen der Schlackentiegel bis 12 Centim. hohe Eruptionskegel. Bei der in einem Umschmelzen der Bleischlacken bestehenden sogenannten Schlackenarbeit ist die Bildung jener Pseudovulkane nicht wahrzunehmen; wohl aber entwickeln sich im Inneren der Schlackenkegel Drusen, welche bis 10 oder 15 Centim. Durchmesser haben können und von einem zelligblätterigen Aggregate rechteckiger Tafeln erfüllt sind. Die Analyse I zeigt nach A. Schertel die Zusammensetzung der gewöhnlichen Bleischlacke, II die einer im Wesentlichen aus Tafeln der blätterig-zelligen Füllung des mittleren Drusenraumes eines Schlackenkegels, III die des Fayalites von Fayal zum Vergleich:

	I	II	III
Kieselsäure	20,7	28,45	29,15
Zinnoxyd	—	0,75	—
Bleioxyd	3,9	2,50	1,55
Kupferoxyd	1,2	0,60	0,31
Eisenoxydul	48,8	41,98	60,95
Manganoxydul	1,4	—	0,69
Zinkoxyd	14,4	18,55	—
Thonerde	2,5	1,31	4,06
Kalk	3,9	3,00	0,72
Magnesia	1,2	0,84	2,38
Baryt	0,3	1,80	—
Schwefel	4,1	1,70	—
Abzug für Schwefel	—2,0	—0,85	—
	100,4	100,63	99,81

Die besprochenen rhombischen Tafeln, welche die Hauptmasse der Schlacken ausmachen, sind nach alledem ein normales Silicat, welches in seinen wesentlichen Eigenschaften vollständig mit demjenigen übereinstimmt, welches bei zahlreichen Schmelzoperationen der Eisenhütten entsteht und dessen Olivin- bezieh. Fayalit-Natur bereits im Jahre 1822 durch Mitscherlich erkannt worden ist; nur ist der Fayalit der Bleischlacken in Folge der anderen Zusammensetzung der Freiberger Ofenbeschickung kein reines Eisenoxydulsilicat, sondern eine isomorphe Mischung von diesem letzteren mit Zinkoxydsilicat. Neben dem Fayalit zeigen die Schlackendünnschliffe undurchsichtige Körner und Lamellen, wahrscheinlich Schwefelmetalle, während die chemische Natur einer gelblichroth durchscheinenden, isotropen Substanz noch nicht ermittelt werden konnte; wohl aber fand sich in allen bis jetzt untersuchten Freiberger Bleischlacken als Einschluss in den grösseren Fayalitkrystallen ein Zinkspinell, welcher nach A. Schertel folgende Zusammensetzung hat:

	I	II
Zinkoxyd	27,21	25,24
Eisenoxydul	12,77	15,27
Eisenoxyd	10,30	16,12
Thonerde	50,55	43,36
	100,83	99,99

Zusammensetzung der unterharzer Bleischlackenkugeln. In Wolfenbüttel aufgefundene, von Herzog Julius von Braunschweig (1528 bis 1589) auf der Sophienhütte bei Goslar in gusseiserne Formen gegossene und gepresste Schlackenkugeln haben ein specifisches Gewicht von 4,223 bei 22°. Nach Pufahl (vergl. Wedding: Beiträge zur Geschichte des Eisenhüttenwesens) haben dieselben folgende Zusammensetzung:

SiO_2	8,22	
FeO	39,28	(theilweise als Fe_3O_4)
BaO	11,67	
MnO	3,73	
CaO	3,50	
MgO	1,14	
K_2O	0,60	
Na_2O	0,59	
Al_2O_3	7,10	
ZnS	22,34	
CuS	1,36	
PbS	0,70	
FeS	0,28	
As und Sb	Spur	
	100,51	

Bleigewinnung im Eisenhochofen und im Cupolofen; von G. Williger[1]). Ein bedeutendes Nebenprodukt der oberschlesischen Eisenhochöfen neben dem zinkischen Ofenbruch und Gichtstaub bildet das Silber haltige Blei. Die Statistik des Oberbergamtes Breslau gibt für das Jahr 1880 2606 Tonnen Silber haltiges Hochofenblei als Nebenprodukt von 6 Eisenhütten an, also fast $^1/_4$ der gesammten Bleiproduktion im Regierungsbezirk Oppeln, die im Jahre 1880 12 931 Tonnen im Werthe von 3 833 267 Mark betrug, während in Preussen überhaupt im selben Jahre 79 337 Tonnen Blei gewonnen wurden, mit einem Erlös von 23 409 289 Mark. Die mulmigen Brauneisenerze Oberschlesiens, aus denen das Hochofenblei stammt, werden besonders in der Gegend von Tarnowitz und Beuthen als Begleiter der Blei- und Zinkerzlager der Muschelkalkformation gewonnen. Ihr Gehalt an Eisen übersteigt selten 45 und sinkt oft unter 26 Proc., welcher Satz aber die Grenze für die Verhüttung bildet. Der Bleigehalt ist oft kaum analytisch zu bestimmen, erreicht aber häufig auch 2 Proc. und mehr, besonders in den Erzen, welche die Bleilagerstätten direkt begleiten und dann besonders gern von den Hütten gekauft werden. Oefters finden sich sogar ganze Bleiglanzstufen im Brauneisensteine, welche ohne weiteres mit in

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 81.

den Hochofen wandern. Auch die Schlämme der Aufbereitungsanstalten einiger Bleierzgruben, welche als Eisenerz zum Theil gern gekauft werden, enthalten neben Galmei noch Bleiglanztheilchen in Menge. Sehr reich an Blei sind die Georgenberger Eisenerzlagerstätten, in denen oft noch alte Baue angetroffen werden, die vor unbekannter Zeit daselbst jedenfalls auf Bleiglanznester geführt worden sind. Erzanalysen aus oberschlesischen Hüttenlaboratorien ergeben folgende Procentgehalte:

	Eisen	Mangan	Blei	Phosphor
Brauneisenstein von Scharley . .	36,57	2,0	1,50	—
„ „ „ . .	42,8	—	0,95	—
„ „ „ . .	49,9	—	0,96	—
„ „ Beuthen . .	29,3	7,2	2,46	—
„ „ „ . .	30,5	3,1	0,17	—
„ „ Bobrownik .	28,3	6,62	0,48	0,1
„ „ Tarnowitz . .	31,2	2,35	1,57	0,2
„ von Bobrownik, Polen	34,3	—	0,58	—
„ „ „ „	26,6	—	0,30	—

Das Blei sammelt sich bekanntlich unter dem Sohlstein in dem Andreaskreuz an, dessen Kanälen man eine solche Neigung gibt, dass das Blei in eine bis zur Mitte des Hochofens führende Rösche zusammenfliesst, in der es durch ein auf einem Plan- oder auch Treppenrost, allerdings zum Nachtheil des Sohlsteins, unterhaltenes Kohlenfeuer, welches durch das Andreaskreuz in einen seitwärts errichteten niedrigen Schornstein abgeführt wird, beständig flüssig erhalten bleibt. Zur Erleichterung der Bleigewinnung hat man bei neueren Hochöfen unter dem Andreaskreuz noch kreisrunde Kanalsysteme angelegt, welche ebenfalls in die Rösche abführen. Man zieht das Blei, welches bis unter den Rost läuft, von Zeit zu Zeit ab und hat auf diese Weise unter einem Hochofen der Redenhütte vor einigen Jahren monatlich bis 25 Tonnen Blei gewonnen, in Hubertushütte unter zwei Hochöfen bis 45 Tonnen; andere Hochöfen wiederum, z. B. die von Königshütte, in denen zum grössten Theil Chorzower und Lagiewniker Erze verhüttet werden, liefern nur wenig Blei; im Durchschnitt erreichte die Donnersmarkhütte 10 bis 15 Tonnen für Monat und Ofen. Das Blei, welches durchschnittlich 500 Grm. Silber in 1 Tonne und ausserdem, wie neuerdings auf der Friedrichshütte nachgewiesen, so viel Gold enthält, dass es eine Scheidung desselben höchst wahrscheinlich lohnend machen würde, wird von den Eisenhütten erst nochmals in Kesseln umgeschmolzen, um es von den daran haftenden Schlacken, Chamottestücken und Aschentheilchen zu befreien, und dann in Tafeln gegossen, ehe es zum Verkauf an die Entsilberungsanstalten von Paulshütte bei Rosdzin, die jährlich etwa 1000 Tonnen Hochofenblei verarbeitet, oder an die fiskalische Friedrichshütte bei Tarnowitz abgegeben wird. Bei dem Verschmelzen des Bleies in den Kesseln bildet sich eine grössere Menge Bleioxyd, welches abgezogen und auf besondere Art gefrischt wird. Man untermischt es mit Kleinkoks oder Holzkohle und bringt dieses Gemisch in ein gusseisernes Rohr, welches dann in geneigter Richtung in einen der üblichen

Pistolenröhren-Winderhitzungsapparate der Hochöfen eingeschoben wird. Bei der darin herrschenden Temperatur von 400° sickert allmählich das Blei in untergestellte Gefässe, ohne dass grosse Verflüchtigung stattfindet. Denselben Process wendet man auch auf ein Produkt an, welches neben dem Blei besonders unter älteren Hochöfen gewonnen wird, ein Gemisch von Bleischlacke, Chamottestücken, Kohlenasche, Blei, Glätte, Mennige u. dgl. Die Bleischlacke bildet sich aus einer Verbindung der Kieselsäure des Sohlsteins mit dem durchsickernden Blei, begünstigt durch das Feuer in der Rösche und setzt sich auf dem Boden des Andreaskreuzes ab, von welchem es von Zeit zu Zeit abgestossen wird. Eine Analyse solcher Schlacke, die sich unter einem älteren Hochofen der Redenhütte ganz besonders häufig bildet, ergab 66,21 Proc. Blei oder etwa 93 Proc. kieselsaures Blei; der Rest war Kalk und Thonerde. Da die Schlacke sich mechanisch nur schwer von den anderen Substanzen, mit denen sie ein Gemenge bildet, trennen lässt, wurde dasselbe bisher, um wenigstens das reine metallische Blei und die Glätte daraus zu gewinnen, auch dem obigen Process unterworfen, sodann der überaus bleihaltige Rest gewöhnlich auf die Halde geworfen, oder in selteneren Fällen dem Hochofen zurück gegeben. Nur die Tarnowitzer Hütte verkaufte ihn für billigen Preis an die Friedenshütte.

Neuerdings nun hat man auf der Redenhütte versucht, das Gekrätz, von welchem monatlich etwa 4 bis 5 Tonnen gewonnen wurden, selbst zu verwerthen, da man sich mit den Bleihütten über den Preis nicht einigen konnte, indem man es im Cupolofen verschmolz. Man wählte dazu einen Ofen von 3,5 Meter Höhe und 78 Centim. innerem Durchmesser, in welchen der Wind aus gemeinschaftlichem Windkanal durch 6 Oeffnungen eintritt. Der Boden wurde mit einem Gestübbe von Lehm und Kokslösche ausgestampft und eine Abstichöffnung gelassen, aus welcher das Blei beständig abfloss. Etwa 30 Centim. darüber wurde die Schlacke von Zeit zu Zeit über ein Blechrohr in einen Schlackenwagen abgestochen. 100 Proc. Puddelschlacke von etwa 40 Proc. Eisengehalt und 8 Proc. Kalk bildeten den Zuschlag und auf 6 Tonnen der Beschickung wurde 1 Tonne Koks genommen. Bei diesem reichlichen Brennmaterialverbrauch und gleichzeitiger hoher Windpressung wurden allerdings in verhältnissmässig schneller Zeit, nämlich in etwa 20 Stunden, 15 Tonnen Bleischlacken niedergeschmolzen und fast 7,5 Tonnen Blei daraus gewonnen; jedoch zeigten sich erhebliche Uebelstände dabei. Einmal war die Bleiverflüchtigung sehr stark und ausserdem bildeten sich schnell Ansätze von Eisensauen, so dass der Boden allmählich wuchs und beide Oeffnungen für Blei- und Schlackenabfluss immer höher gerückt werden mussten. Die erhaltene Schlacke enthielt auch noch 1,28 Proc. Blei, welches allerdings nicht verloren ging, da die Schlacke schon ihres hohen Eisengehaltes wegen in den Hochofen zurückwanderte. Als nach ungefähr 1 Monat sich wieder etwa 4 Tonnen des Materials gesammelt hatten und eine Ausbesserung des Sohlsteins noch 4 Tonnen gewinnen liess, wurde auf Grund der gemachten Erfah-

rungen zu einem zweiten Versuche geschritten. Als Zuschlag nahm man diesmal nur 5 Proc. Kalk und 70 Proc. einer Puddelschlacke, welche 46,38 Proc. Eisen, 8,30 Proc. Mangan, 23,60 Proc. Kieselsäure und 1,9 Proc. Phosphor enthielt. Auf 400 Kilogrm. der sorgfältig gemöllerten Beschickung nahm man 50 Kilogrm. Koks und die Windpressung wurde so niedrig gehalten, dass die Gicht vollständig kalt blieb und sich kein Bleirauch zeigte. Den Formen wurde eine geneigte Richtung gegeben, um die Eisenansätze am Abstich möglichst zu verhindern. Als der Vorrath an Bleischlacke erschöpft war, setzte man an deren Stelle Hochofenstaub aus den Waschkasten der Leitung zu, welcher 2,0 Proc. Blei, 6,0 Proc. Zink, 6 Proc. Eisen und sonst nur Kohlenstaub enthielt, bis kein Blei mehr erfolgte. Der ganze Process dauerte nun 40 Stunden und wurden aus 8,5 Tonnen des Materials 4,1 Tonnen Blei gewonnen, welches 120 Grm. Silber in 100 Kilogrm. enthielt. Der Kaufpreis für dasselbe beträgt 24 Mark für 100 Kilogrm. Blei und 13 Pf. für 1 Grm. Silber. Die Schlacken, welche bei dem Process fielen, gingen wieder in den Hochofen zurück, enthielten aber diesmal nur 0,17 Proc. Blei. Die Kosten des ganzen Verfahrens sind äusserst gering, da nur 4 Mann dabei beschäftigt wurden und die verbrauchten Koks einen Werth von nur 1 Mark für 100 Kilogrm. hatten.

Entkupfern des Werkbleies durch Saigerung auf den Freiberger Hüttenwerken. Nach A. Schertel[1]) muss das Werkblei der Freiberger Hütten vor dem Pattinsonprocesse Reinigungsarbeiten unterworfen werden. Die eine derselben, die Saigerung zur Entfernung des Kupfers, geschieht in einem kleinen Flammofen mit geneigtem Herde und vorn anschliessendem Sumpfe. Das Werkblei mit 0,4 bis 1 Proc. Kupfer wird durch die beiden an den Langseiten befindlichen Arbeitsöffnungen nahe an die Feuerbrücke eingesetzt und bei mässiger Temperatur zum allmählichen Schmelzen gebracht. Auf der geneigten Herdfläche läuft das geschmolzene Blei zum Sumpfe, während die an Kupfer reichen, schwerer schmelzbaren Saigerdörner auf dem Herde zurückbleiben. Die Menge der Saigerdörner beträgt 2 bis 5 Proc. des vorgelaufenen Bleies und werden mit denselben 85 bis 95 Proc. des Kupfers ausgeschieden. Auch die übrigen, dem Werkblei beigemengten Metalle treten theilweise in die Saigerdörner ein. Eine Post von 16 650 Kilogrm. Werkblei von der Erzarbeit der Muldner Hütte hatte nachfolgende Procentzusammensetzung: (siehe S. 147).

Beim Saigern dieses Bleies fielen 810 Kilogrm. oder 5,1 Proc. Saigerdörner von der beigefügten Zusammensetzung; Theilchen von Schlacken, Herd und Asche bildeten den Rest. Von den Bestandtheilen des Werkbleies sind somit fast der gesammte Schwefel, 96 Proc. Nickel und Kobalt, 93 Proc. Kupfer und 25 Proc. Arsenik in den Saigerdörnern gesammelt worden, während nur 5 Proc. Antimon und

1) Jahrb. für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1882; gef. einges. Sonderabdruck.

	Werkblei	Saigerdörner
Silber	0,544	0,17
Blei	—	62,40
Kupfer	0,940	17,97
Wismuth	0,066	0
Arsen	0,449	2,32
Antimon	0,820	0,98
Zinn	0,210	0,04
Nickel und Kobalt	0,055	1,09
Eisen	0,027	0,43
Zink	0,022	0,07
Schwefel	0,209	4,00
Sauerstoff	—	1,87
		91,34

roc. Silber in dieselben übergingen. Wismuth blieb ganz, Zinn
0,9 Proc. im abgeschmolzenen Blei. Mit Borax geschmolzen,
n die Saigerdörner einen Regulus, welcher sich in 3 Schichten:
Speise und metallische Masse sonderte. Die Annahme, dass
and Speise im Werkbleie in feiner, gleichmässiger Vertheilung
finden und dann beim Abschmelzen als bereits fertige, weniger
Bestandtheile zurückbleiben, erscheint nicht zutreffend, weil
and Speise aus den Saigerdörnern ihrer Zusammensetzung nach
im Hochofenprocesse fallenden entsprechenden Produkten nicht
ehen, wie nachfolgende Analyse des Steins zeigt:

Schwefel	17,72
Blei	32,80
Kupfer	47,70
Arsen	1,15
Nickel	0,25
	99,62

e ist somit frei von Eisen und dadurch von dem Steine aus
ochofen verschieden. Es ist dagegen anzunehmen, dass erst beim
melzen die einzelnen gelösten Elemente zu den bei der Tempe-
les Saigerofens nicht flüssigen Verbindungen zusammentreten.
eise, aus 25,68 Proc. Blei, 37,6 Proc. Kupfer, 8,6 Proc. Nickel
Proc. Arsen bestehend, hat fast den ganzen Arsengehalt der
lörner in Beschlag genommen. Es darf wohl darauf hingezeigt
, wie mächtig sich hier wieder die Affinität des Arsens zu Nickel
balt erweist, da durch sie diese beiden Metalle, welche im Werk-
ur in stärkster Verdünnung vorhanden sind, fast der ganzen Menge
us demselben herausgezogen und in einem Produkte vereinigt
, in welchem sie in mehr als 150facher Concentration erscheinen.
itte Produkt aus den Saigerdörnern, die metallische Masse, ent-
34 Proc. Silber, 1,79 Proc. Kupfer, 0,75 Proc. Arsen, 0,08 Proc.
und 96,5 Proc. Blei, sonach Kupfer und Blei in dem Verhält-
n 1 : 16 Atom. Es ist das an Kupfer ärmste der Produkte und
wa den Kienstöcken des alten Saigerprocesses, der Entsilberung
pfers durch Blei, sondern vielmehr der von den Kienstöcken ab-

fliessenden Legirung ähnlich. Die Möglichkeit, durch den in Freiberg betriebenen Saigerprocess die grössere Menge des Kupfers in der verhältnissmässig geringen Menge der Saigerdörner auszuscheiden, beruht also nicht auf Bildung einer Blei-Kupferlegirung, sondern ist wesentlich bedingt durch den Gehalt des Werkbleies an Schwefel und Arsen, von welchen ersterer zur Bildung von Stein, letzteres — vielleicht unter direkter Veranlassung des geringen Nickelgehaltes — zur Bildung von Speise Ursache wird.

Raffiniren des Bleies in Przibram. Nach A. Exeli[1]) ergaben die Analysen der in den Przibramer Hütten verarbeiteten Erze folgende Gehalte:

Schwefelblei	55 bis 56 Proc.
Schwefelzink	7 bis 8
Schwefelantimon	1,6 bis 1,7
Schwefelsilber	0,33
Schwefelkupfer	0,1
Schwefeleisen	3,5
Schwefelarsen	0,9
Eisencarbonat	9,7
Mangancarbonat	1,5
Nickel, Kobalt, Wismuth, Cadmium .	Spur

Die Erze werden in 14 Meter langen und 2,5 Meter breiten Fortschauflungsöfen (S. 140) geröstet, wobei 1 Tonne in 6 Stunden, also 4 Tonnen für Tag und Oefen durchgesetzt werden. Die Abröstung erfolgt bis zu vollkommenem Flusse, worauf die gerösteten Erze mit den entsprechenden Zuschlägen im Hochofen gegichtet werden. Während früher alles Werkblei abgetrieben und das Handelsblei, welches 0,01 Proc. Silber und darüber enthielt, durch Verfrischen der beim Treiben gefallenen Verschleissglätte erzeugt wurde, hat man es jetzt in der Hand, direkt entweder auf Handelsglätte, oder auf Handelsblei hinzuarbeiten und wird letzteres viel ärmer an Silber dargestellt. Wenn ein grösseres Ausbringen an Blei und weniger Glätte erzielt werden soll, so wird das Werkblei der Entsilberung nach Pattinson unterzogen. Seit etwa 1 Jahr geht diesem Processe die Saigerung des Werkbleies voraus; in 24 Stunden werden 12,75 Tonnen Werkblei auf diese Weise entkupfert, wobei im Mittel 94 Proc. Blei und 6 Proc. Saigerdörner nebst Tiegelabstrich erhalten werden. Je nach der Beschaffenheit des zu verarbeitenden Werkbleies wechselt der Kupfergehalt von 0,7 bis 0,1 Proc. und werden durch den Saigerprocess 80 bis 90 Proc. des Kupfergehaltes aus dem Werkblei in die Saigerdörner übergeführt. Das gesaigerte Blei gelangt nun zum Pattinsoniren. In Przibram ist das Zweikesselsystem eingeführt und sind 3 Batterien vorhanden. Eine Batterie hiervon besteht aus einem Krystallisirkessel und einem Einschmelzkessel, die beiden anderen Batterien aus einem Krystallisirkessel und je zwei Einschmelzpfannen, welche den Einschmelzkessel ersetzen. Exeli hat

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 15, 186, 302 und 520.

bewegliche Einschmelzpfannen eingeführt, welche leichter zu handhaben und binnen wenigen Minuten auszuwechseln sind, während das Auswechseln der Einschmelzkessel umständlich und lästig ist. Diese Pfannen halten ungefähr 40 Tage, die Krystallisirkessel etwa 120 Tage. Der Einschmelzkessel fasst 10 Tonnen, je eine Einschmelzpfanne 7 Tonnen, der Krystallisirkessel 20 Tonnen Blei. Um den Krystallisationsprocess zu befördern und das Eisen, Antimon u. dgl. möglichst zu oxydiren, wird in das flüssige Bleibad Wasserdampf eingeleitet und die Krystallbildung derart geregelt, dass man $^2/_3$ Krystalle und $^1/_3$ Lauge erhält. Sobald das zu verarbeitende Blei im Einschmelzkessel oder in den Pfannen eingeschmolzen ist, wird dasselbe in den Krystallisationskessel abgelassen, die Krystallisation durch Einleiten von Wasserdampf und Abkühlen mit Wasser eingeleitet und dieses so lange fortgesetzt, bis sich so viel Krystalle gebildet haben, dass der Dampf kaum mehr aufwallt. Das angereicherte Blei, Lauge, wird nun durch eine am Kessel angebrachte Hebelvorrichtung in Schüsseln abgelassen; die an Silber ärmeren Krystalle bleiben dagegen im Kessel und werden eingeschmolzen, worauf die Kesselfüllung wieder mit dem fehlenden Blei von gleichem Silbergehalte aus dem Einschmelzkessel ergänzt wird. Nur in dem Falle, wenn die zur Ergänzung der Kesselfüllung nothwendigen Bleie nicht vorhanden sind, oder aber, wenn man das zu erzielende Armblei bereits erhalten hat, werden die Krystalle abgelassen. Dies wiederholt sich fortwährend und, nachdem immer Bleie von gleichen Gehalten von den früheren Verarbeitungen, sowohl Lauge als Krystalle, zur weiteren Verarbeitung gelangen, erhält man einerseits Reichblei mit bis zu 1,3 Proc. Silber und andererseits Armblei mit nur 0,001 Proc. Das Reichblei gelangt zum Treiben, das Armblei zum Raffiniren. Während der Krystallisation wird in den oberen Kesseln Blei für die nächste Krystallisation vorbereitet. In 24 Stunden werden 6 bis 7 Operationen durchgeführt. Die allmählich erfolgende Anreicherung des Bleies ergibt in Przibram folgende Haltstufen:

	Proc. Silber		Proc. Silber
Armblei . . mit	0,001 Proc. Silber	7. Haltstufe . mit	0,080 Proc. Silber
1. Haltstufe .	0,002	8. . .	0,150
2. .	0,004	9. . .	0,280
3. .	0,008	10. . .	0,530
4. .	0,013	11. . .	0,900
5. .	0,024	endlich Reichblei	1,300
6. .	0,044		

Obwohl schon durch die Einwirkung des Wasserdampfes das im Blei enthaltene Antimon oxydirt wird, so bleibt in den Armbleien doch noch ein Theil Antimon zurück, dessen Entfernung noch zum Schluss in einen Flammofen bei Luftzutritt erfolgt. Das auf diese Weise raffinirte Armblei wird nach erfolgtem Umschmelzen als rafffnirtes Weichblei in den Handel gebracht. Wismuth lässt sich auf keine Weise entfernen und bleibt im Blei; erst beim Treiben geht ein Theil davon in die letzte Glätte. Mit den in Przibram bestehenden 3 Batterien

können jährlich 1800 Tonnen raffinirtes Pattinson-Weichblei erzeugt werden.

Der Pattinsonbetrieb wurde in Przibram wesentlich dadurch vervollkommnet, dass der Krystallisirkessel mit einer heizbaren Haube versehen ist, wodurch das Anhaften des Bleies an den Wänden der Haube verhütet wird, und dass diese nicht mehr wie früher mehrere, sondern jetzt nur 2 Oeffnungen besitzt, wodurch die Arbeiter gegen den aus dem Kessel in sehr feinem Zustande aufsteigenden Bleistaub mehr geschützt werden. Durch Einführung der beweglichen Einschmelzpfannen wird die Operation in so fern beschleunigt, als man gleichzeitig für 2 Krystallisationen Blei vorbereitet. Die Feuerung bei den Einschmelzpfannen ist derart angelegt, dass dieselben von der Flamme nicht direkt getroffen werden, wodurch die Dauer derselben eine längere wird.

Das Przibramer Weichblei hatte i. J. 1881 (I II) und 1882 (III IV) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Silber . . .	0,00170	—	0,0013	0,0015
Kupfer . .	0,00119	0,0010	0,0012	0,0009
Wismuth . .	0,00185	0,0021	0,0021	0,0022
Antimon . .	0,00320	0,0025	0,0029	0,0016
Eisen . . .	0,00117	0,0010	0,0017	0,0010
Zink . . .	0,00128	0,0013	0,0011	Spur
Nickel . .	Spur	Spur	—	—
Blei (als Rest)	99,98961	99,9886	99,9897	99,9928
	100,00000	99,9965	100,000	100,000

Silber.

Das Silber und Blei bei den alten Egyptern wird von Wiener [1]) besprochen.

Die Silbergruben Mexico's bespricht ausführlich P. Hagemans [2]) mit besonderer Rücksicht auf die Aufbereitung der Erze.

Um bei der maassanalytischen Bestimmung des Silbers mittels Chlornatriumlösung nach Gay-Lussac die Abscheidung des Chlorsilbers zu befördern, setzt man der Lösung vor dem Schütteln nach A. P. Whittell [3]) einige Tropfen Chloroform hinzu.

Bestimmung des Silbers in Bleierzen. Versetzt man nach J. Krutwig [4]) eine alkalische Bleilösung tropfenweise mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $Ag_2PbO_2.2H_2O$ entspricht, so dass sich die Zersetzungsgleichung $K_2PbO_2 + 2AgNO_3 = Ag_2PbO_2 + 2KNO_3$ (oder $KO,PbO + AgO,NO_5 = AgO,PbO + KO,NO_5$) ergibt, und die gelbe Verbindung als Silberplumbit oder bleiigsaures Silber bezeichnet werden

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 465.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 157 und 171.
3) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 23.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 307 und 1264.

kann. Diese sehr empfindliche Reaction wird in folgender Weise zur Untersuchung von Bleiglanz verwerthet. Es werden 20 bis 25 Grm. Bleierz mit einem Gemisch von Weinstein, Soda und Borax in einem eisernen Tiegel aufgeschlossen. Man bekommt auf diesem Wege ein ziemlich reines Blei, welches, nebst Eisen und Schwefel, alles Silber des Bleierzes enthält. Man behandelt das Blei mit chlorfreier, concentrirter Salpetersäure, verdünnt nach beendigter Reaction mit Wasser und filtrirt von dem etwa entstandenen schwefelsauren Blei ab. Die Lösung wird alsdann mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich ein braungelber Niederschlag zu Boden. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, filtrirt den Niederschlag und wäscht denselben mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Den aus Bleihydrat, Eisenoxydhydrat und bleisaurem Silber bestehenden Niederschlag behandelt man auf dem Filter mit Ammoniak, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Salpetersäure. Natronlauge gibt dann den gelben Niederschlag; oder man fällt das Blei mit Schwefelsäure und im Filtrat das Silber mit Salzsäure.

Zur quantitativen Bestimmung des Silbers in Bleierzen wird nun das durch Aufschliessung mit Borax, Weinstein und Soda erhaltene Blei in Salpetersäure aufgelöst. Man fügt zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Natronlauge, lässt absitzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit, filtrirt den gelbbraunen Niederschlag und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird alsdann in Salpetersäure aufgelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt. Man wäscht das Chlorsilber mit heissem Wasser aus, um es von Bleichlorid vollständig zu befreien. Das Silber kann als Chlorsilber gewogen werden, oder man löst es in Ammoniak auf und bestimmt es elektrolytisch.

Als Flussmittel für das Probiren basischer Silbererze empfiehlt Stone[1]) ein Gemisch von 9 Th. Soda, 3 Th. Borax und 1 Th. Weinstein; von diesem Gemisch setzt man 2 Th. zu 1 Th. Erz und bei etwaigem Schwefelgehalt einige eiserne Nägel hinzu.

Nach einem Bericht von T. Egleston[2]) über die Gold- und Silbergewinnung in den Vereinigten Staaten behandelt man die zur Gewinnung von Silber geeigneten Erze mittels Amalgamation nach dem Patioprocess (J. 1881. 96) und Cazoprocess; der Freiburger Fässeramalgamation zieht man die Pfannenamalgamation (J. 1880. 89) vor. Die Amalgamation in Fässern oder Pfannen wurde anfangs nur für gutartige Erze (Freisilbererze) angewandt, welche das Silber leicht ans Quecksilber abgeben, während Schwefel und andere Stoffe enthaltende Erze (rebellische Erze) einen grösseren Verlust erleiden. Anfangs unbenutzt, wurden sie später geröstet, am besten chlorirend beim Reese Riverprocess, während nach dem Washoeprocess

1) School of Mines Quart. Columbia C. Nov. 1881.
2) School of Mines Quaterly Bd. 3; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1882 S. 278.

(J. 1881. 96) nur die gutartigen Erze ungeröstet behandelt werden. Für ersteren Process werden die Erze am besten trocken gepocht, für letzteren nass.

Es ist eine grosse Anzahl von Röstöfen construirt, von welchen die anderen nur die Oefen von Brückner und Teates überlebt haben. Da in den Abgängen (tails) sich immer noch Silber und Quecksilber befindet, so sucht man dieselben meist noch ausgedehnteren Aufbereitungs- und Amalgamationsprocessen zu unterwerfen. Die Amalgamation ist ausgeschlossen, und es kommen Schmelzprocesse in Anwendung, wenn Blei, Kupfer oder Zink in irgend beträchtlicher Menge in den Erzen vorkommen. Anfangs wurden von cornischen Schmelzern englische Methoden eingeführt, später nur deutsche und schwedische Oefen erbaut, da die englischen Oefen eine beträchtliche Menge gutes Brennmaterial erfordern, welches sich im Westen nicht findet, sowie grössere Geschicklichkeit der Arbeiter. Die Schachtofenprocesse, ursprünglich europäischen Einrichtungen entlehnt, wurden allmählich verbessert und namentlich wurde auf die Condensation der dabei entweichenden flüchtigen Produkte Rücksicht genommen. Anfangs wandte man nur Holzkohlen, später namentlich für kieselreiche strengflüssige Erze Koks an, welche, mit 10 bis 20 Proc. Asche, aus dem Osten oder von Europa, auf einigen Werken zu 160 M. für 1 Tonne, herbeigeführt wurden. Es wurden dann Oefen mit Wasserformen und sonst Wasserkühlung eingeführt, meist mit offener Brust und Vorherd, auch continuirlich gehend mit Arent's Bleibrunnen. Aus Gold, Silber und Kupfer haltigen Zwischenprodukten gewinnt man die edlen Metalle auf nassem Wege. — Zur Verringerung der Verluste durch Verflüchtigung, welche in Utah auf 10 bis 15 Proc. steigen, hat man Rauchcondensationsvorrichtungen, von denen sich die neueste in Mansfield Valley bei Pittsburg in Pennsylvanien befindet, angebracht, in dem zum Schornstein führenden Kanal durch Theilung in 2 senkrechte Abtheilungen; in der unteren setzt sich vorwaltend der Rauch ab. — Gewöhnlich verschmilzt man Gold und Silber haltige Erze in Distrikten, in welchen Bleierze vorkommen, auf Werkblei (base bullion), welches seltener im deutschen als im englischen Treibofen abgetrieben wird. Ersterer erfordert mehr Brennmaterial, grössere Geschicklichkeit und einen Markt für Glätte, letzterer erfordert weniger Erfahrung, erfordert aber reineres armes Blei, welches zu reichem concentrirt und dann abgetrieben wird. Der Pattinson'sche Krystallisationsprocess ist niemals ernstlich ausgeführt, hauptsächlich wegen der Zeit, welche die Krystallisation eines reichen Werkbleies verlangt. Zur Zeit wird der Zinkprocess vorwaltend angewandt und das Reichblei im englischen Treibofen abgetrieben. Dieser Process, von Karsten 1842 erfunden, wurde 1858 von Crookes in England nacherfunden, nach den Vereinigten Staaten als englischer Process gebracht und hier mehrfach verbessert. Der Process erfordert ein reines Werkblei, welches man in Deutschland in bis 6 Tonnen fassenden Flammöfen raffinirt, während die amerikanischen Oefen bis

26 Tonnen aufnehmen bei einem Herd aus Guss- oder Schmiedeeisen, aus welchem das Blei mittels eines von Steitz erfundenen Hebers abgelassen wird. Das erfolgende Silber reiche Zink wird granulirt und in Retorten in einem kleinen von Balback construirten Koksofen destillirt, wobei aber die Retorten sehr leiden. Durch Anwendung von Erdöl als Feuerungsmaterial milderte sich dieser Uebelstand, vollständig ist derselbe beseitigt durch Anwendung des Faber du Faur'-schen Ofens. Das Armblei wird im Flammofen wie Werkblei raffinirt und eignet sich vorzüglich zur Bleiweissfabrikation. Steitz hat den eisernen Herd des Treibofens mit Wasserkühlung versehen und Eurich stellt direkt Feinsilber von 996 Feine dar auf einem Herde von Portlandcement und giesst durch Kippen des Herdes das Silber direkt in Formen.

Von nassen Silbergewinnungsmethoden sind der Augustin'sche und Ziervogel'sche Process in Anwendung, beide auch wohl in der Verbindung, dass man die Rückstände vom Ziervogel-Process dem Augustin'-schen unterwirft. Bei einer Vergleichung dieser Processe hinsichtlich der relativen Kosten und der Menge des ausgebrachten Silbers ergibt sich Nachstehendes:

	Kostenverhältniss	Verlustverhältniss
Amalgamation	2,2	2,0
Augustin-Process . . .	1,8	2,0
Ziervogel-Process . . .	1,0	1,0

Mehrfach wird auch der Patera'sche Process (S. 155) angewandt, welcher leicht auszuführen ist, gleich fertige Reagentien und die Wiedereinbringung der Abfalllaugen in den Kreislauf zulässt; aber sowohl die Auslaugung, als auch Fällung erfordert schwierige Merkmale und solche tüchtige chemische Kenntnisse, dass der Process nicht recht erfolgreich ist.

Die nach diesen Processen erfolgenden Edelmetalle enthalten gewöhnlich noch fremde Metalle. Das californische Gold enthält fast 12 Proc. Silber, das australische 4 bis 6 Proc., der Gehalt wechselt im Allgemeinen zwischen 3 und 25 Proc. Das Feinsilber enthält öfters Gold, z. B. das vom Comstock $^1/_3$ seines Werthes. Die Goldscheidung geschieht alsdann mittels der Quart, wobei gewöhnlich auf 1 Th. Gold 3 Th. Silber vorhanden sind; in einem Falle in Californien erzeugt man eine Legirung mit 3 Th. Silber auf 2 Th. Gold. Die Scheidung geschieht entweder mit Salpetersäure, und wird dann das aufgelöste Silber als Chlorsilber gefällt, mittels Schwefelsäure und Zink reducirt und geschmolzen, oder mit Schwefelsäure, wo dann das Silber aus seiner Lösung durch Kupfer oder besser nach Gutzkow's Verfahren durch Eisenvitriol gefällt wird (S. 164).

Brom-Amalgamations-Process. H. Arnold[1]) will das an Schwefel, Antimon und Arsen gebundene Silber mit Brom in Brom-

1) Engineering Mining Journ. 33 S. 236.

silber überführen (vgl. J. 1876. 426). Zu diesem Zweck wird das in gewöhnlicher Weise nass gepochte Erz in geschlossenen Pfannen mittels Wasserdampf erhitzt und nach dem Zusatz von Brom noch einige Stunden hindurch damit behandelt, worauf das Gemisch zur Amalgamation durch den gewöhnlichen Pfannen- oder Fassprocess geht. In Leadville ausgeführte Versuche ergaben ein Silberausbringen von 82 Proc., während die gewöhnliche Amalgamation nur 46 Proc. Ausbeute gab. Besonders gut soll sich dieses Verfahren für Erze eignen, welche Silber und Gold gleichzeitig enthalten.

Die fahrbaren Amalgamatoren von L. Thenot in Macon (D. R. P. Nr. 18 727) bestehen aus einer Anzahl von auf Laufrollen ruhenden U-förmig gebogenen und graden Röhren. Dieselben sind zum Theil mit Quecksilber gefüllt, durch oder über welches die in Wasser suspendirten pulverförmigen Erze gedrückt oder durch Aspiration gesaugt werden.

Die Trennung von Gold, Silber und Kupfer vom Werkblei mittels Zink bewirkt A. H. Meyer[1]) in St. Louis dadurch, dass er das Blei selbst abkühlt, indem er eine von Wasser durchströmte Rohrleitung einsenkt.

Abscheidung von Silber aus Legirungen. Nach Solthien[2]) werden die Silber haltigen Metalle in möglichst wenig concentrirter roher Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak in starkem Ueberschuss versetzt und in einen hohen verschliessbaren Cylinder filtrirt, in welchen ein die Flüssigkeit nach dem Filtriren überragender, blanker Kupferblechstreifen gebracht wird. Die Abscheidung von chemisch reinem Silber beginnt sofort und ist ungemein schnell beendet. Das Silber wird mit etwas ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Je stärker ammoniakalisch die Lösung war und je concentrirter, um so schneller geht die Reduction des Silbers vor sich. Der Kupferblechstreifen darf nicht zu dünn sein, da er stark angegriffen wird und sonst herabfallende Theilchen desselben das Silber wieder verunreinigen könnten. Etwaiges Gold bleibt bei der ersten Lösung in Salpetersäure zurück, Kupfer geht in die ammoniakalische Lösung über und, was von möglicher Weise vorhandenen anderen Metallen nicht von der Salpetersäure oxydirt zurückgelassen wurde, bleibt — wie Blei und Wismuth — bei der Behandlung mit Ammoniak als Hydrat zurück. Auch etwa in die ammoniakalische Lösung übergegangenes arsensaures Salz wird durch Kupfer nicht zersetzt.

Reduction von Silbererzen auf nassem Wege. Bringt man nach P. Laur[3]) Silbererze, welche das Metall an Schwefel, Chlor, Brom oder Jod gebunden enthalten, in eine 1procentige Natronlauge und fügt Amalgam aus 3 Th. Zinn und 100 Th. Quecksilber hinzu, so wird das Silber reducirt und bildet mit dem Quecksilber Amalgam.

1) Mining and Scient Pr. 44 Nr. *5.
2) Archiv der Pharm. 220 S. 201.
3) Compt. rend. 95 S. 38.

Chlor, Brom und Jod gehen als Natriumverbindungen in Lösung, Schwefel als Sulfostannat.

W. J. Fuller in London (Engl. P. 1881 Nr. 2673) will zur Gewinnung von Silber aus Erzen, dieselben mit Schwefelsäure erhitzen, die löslichen Salze auswaschen und den Rückstand mit Salpetersäure erhitzen. Die sich bei beiden Behandlungen entwickelnden Gase sollen in Bleikammern geleitet, die Lösungen aber auf Silber verarbeitet werden.

Silbergewinnung nach Kiss[1]). Die Gewinnung von Silber aus seinen Erzen mittels unterschwefligsauren Salzen wurde bereits von Percy (1848) vorgeschlagen und unter Verwendung von Natriumthiosulfat zuerst von Patera (J. 1860. 87) zu Joachimsthal praktisch ausgeführt. Kiss verwandte die entsprechenden Kalksalze. Das Verfahren wurde von Küstel und Hoffmann mit solchem Erfolg in Mexiko eingeführt, dass es unter der Bezeichnung „Mexikanischer Process" das Amalgamationsverfahren für Silbererze in dem Staate Sonora und in Untercalifornien verdrängte.

Entsilbern des Werkbleies nach Keith (J. 1879. 252) hat nach Hampe[2]) nur sehr geringe Aussicht auf technische Verwendung. Zunächst ist das aus sauren Lösungen elektrolytisch ausgeschiedene Blei niemals zusammenhängend, sondern es bildet eigenthümliche spiess- und blattförmige Massen, welche von den Kathoden aus nach allen Richtungen hin die Flüssigkeit durchwachsen, in feinen Verästelungen durch die Mousselin-Umhüllungen der Anoden bis zu diesen dringen und dann eine metallische Leitung zwischen den Elektroden bilden. Nur wenn diese weit von einander abstehen, fallen die Bleikrystalle zu Boden, aber proportional der Elektroden-Entfernung wächst der Widerstand der Flüssigkeitsschicht und damit der Verbrauch an Elektricität zur Ueberwindung desselben. Will man also nicht einen unverhältnissmässigen Theil der Arbeitskraft des Stromes für die Metallfällung verlieren, so muss die grosse Entfernung der Elektroden durch eine entsprechende Vergrösserung ihrer Oberfläche ausgeglichen werden, was sich jedoch nicht ohne erhöhten Aufwand an Blei, Gefässen und Lauge bewerkstelligen lässt. — Vielleicht liesse sich der Process in dieser Beziehung dadurch vervollkommnen, dass dünne, in passenden Abständen an einem Rahmen über den Bottichen befestigte Holzbretter durch senkrechte Niederbewegung des Rahmens in geeigneten Pausen zwischen die Elektroden bis auf den Boden der Kästen geführt und dann sofort wieder aus der Flüssigkeit herausgehoben würden, so dass selbst ein schmaler Raum zwischen den Elektroden auf diese Weise vor einem Zuwachsen mit Bleikrystallen geschützt wäre. Wegen der voluminösen Beschaffenheit des gefällten Bleies muss ferner das Blei etwa alle 12 Tage aus den Bottichen entfernt, gewaschen und wegen seiner

1) Aaron: Leaching of Gold and Silver Ores; Mining and Scient. Pr. Mai 1882.

2) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1882 S. 81.

leichten Oxydirbarkeit mittels hydraulischer Pressen stark zusammengedrückt, für die meisten Verwendungen ausserdem noch umgeschmolzen werden. Ferner ist man gezwungen, die Anoden mit Säcken aus starkem Mousselin zu umgeben, um eine Verunreinigung des abgeschiedenen Bleies durch den gebildeten Silberschlamm zu verhüten. Letzterer bleibt in den Säcken zurück und muss von Zeit zu Zeit daraus entfernt werden, eine Arbeit, die auch nicht ohne Kosten zu bewerkstelligen ist, ebenso wie das Sammeln und Verwerthen aller Bleizucker haltigen Waschwasser, welche wohl nicht völlig, wie Keith meint, als Ersatz der in den Bottichen verdunstenden Flüssigkeit wird Verwendung finden können. Besonders spricht aber die geringe Reinheit des erhaltenen Raffinatbleies gegen den Process, da der Handel sehr hohe Qualitätsansprüche stellt.

Drei Platten aus Werkblei vom Bleisteinschmelzen auf Clausthaler Hütte wurden in dichtes Leinen eingenäht und ebenso vielen gleich grossen Blechen aus Walzblei gegenüber aufgehängt. Als Lauge dienten 6 Liter einer concentrirten, mit etwa 4 Proc. Eisessig versetzten Bleizuckerlösung, die im Liter etwa 77,92 Grm. Blei enthielt. Die eintauchende nutzbare Elektrodenfläche jeder Platte betrug etwa 130 Quadratcentim. Nachdem der Strom von zwei hinter einander geschalteten Meidinger-Pincus'schen Ballon-Elementen von je rund 390 Quadratcentim. Zinkfläche 456 Stunden hindurchgegangen war, belief sich die gefällte Bleimenge auf etwa 680 Grm. und der in den Beuteln angesammelte Schlamm wog etwa 11 Grm. Die Analysen der gewonnenen Produkte und des Rohbleies ergaben:

	Steinwerkblei	Elektr. gefällt. Blei	Schlamm
Blei . . .	98,79767	99,99297	23,97
Wismuth .	0,00376	0,00305	11,20
Kupfer . .	0,37108	0,00060	14,44
Antimon . .	0,55641	0,00099	29,70
Silber . .	0,25400	—	18,435
Eisen . .	0,00575	0,00041	Spur
Nickel . .	0,00730	—	0,090
Zink . . .	0,00271	0,00198	1,80
Schwefel .	0,00132	—	—
	100,00000	100,00000	99,635

Zink und Wismuth waren somit grösstentheils in das gefällte Blei übergegangen.

Nach neueren Mittheilungen von S. N. Keith[1]) wird statt der Bleiacetatlösung eine Flüssigkeit verwendet, welche im Liter 130 Grm. essigsaures Natrium und etwa 20 schwefelsaures Blei enthält. Die Flüssigkeit wird mittels einer kleinen Pumpe in fortwährender Bewegung erhalten, in Folge dessen die Polarisation zwischen den Bleielektroden nach Versuchen von H. Morton von 0,1 auf 0,033 Vol.

1) Engineering Mining Journ. 33 S. 120 und 292.

ermässigt wird. Eine 3pferdige Maschine zerlegte in 8 Tagen in 4 Gefässen 1500 Kilogrm. Werkblei.

Zur Gewinnung von Metallen mittels Elektricität wollen Blas und Miest[1]) die betreffenden Erze als positive Pole in Lösungen hängen; Schwefel, Arsen u. dgl. fallen am positiven, die Metalle schlagen sich am negativen Pole nieder.

Gold.

Die Goldfelder von San Domingo bespricht R. P. Rothwell[2]), — H. v. Jüptner[3]) das Goldvorkommen im südöstlichen Indien und die Goldgewinnung in Victoria. — Die hydraulische Goldgewinnung in Californien wird besprochen[4]).

Bezüglich der Goldgewinnung in den Vereinigten Staaten bemerkt T. Egleston (S. 151), dass hier die Metallurgie in den letzten 30 Jahren bedeutende Fortschritte gemacht habe. Nach Entdeckung des Goldes in Californien wurde Gold führender Sand in einer 10 bis 13 Centim. tiefen Eisenblechpfanne mit den Händen verwaschen; dann folgte als Concentrationsapparat die Wiege (cradle oder rocker), ein auf Rollhölzern zu schaukelnder Kasten mit Sieb am oberen Ende zur Aufnahme des Sandes und Waschwassers, dessen Boden mit Querleisten versehen war. Der darin concentrirte Sand wurde dann in der Blechpfanne fertig verwaschen. Der Wiege folgte der Longtom, ein mehr oder weniger langes Vförmig geformtes Gefäss mit durchlöchertem Boden aus Eisenblech. Gleichzeitig kam ein Spundfass mit Rührer (puddler) in Anwendung bei Vorhandensein von spärlichem Wasser. Die nächste Erfindung war die Sluice, eine wenigstens 15 Meter lange Rinne mit falschem Boden mit bis zu einer gewissen Tiefe gebohrten Löchern, in denen sich Quecksilber befand; das erfolgende Goldamalgam wurde in einem Buckskinbeutel ausgedrückt und der feste Rückstand der Destillation unterworfen. Die Sluice war viele Jahre lang als die beste Vorrichtung in Anwendung und ist es auch zur Zeit noch, wenn wenig Anlagekapital zur Verfügung steht. Wo das Wasser den grössten Theil der Jahreszeit nur spärlich, zu gewissen Zeiten aber reichlich vorhanden ist, kam eine andere Construktion der Sluice (ditch oder ground sluice) in Anwendung, wobei es des Quecksilbers nicht bedurfte, sondern der Goldsand nur concentrirt und dann auf einer kurzen gewöhnlichen Sluice mit Quecksilber behandelt wurde. Alle diese Gewinnungsmethoden übertrifft wesentlich der zur Zeit in Californien angewandte hydraulische Abbau, im Jahre 1852 auf der Jankee Jim-Muthung in Placer County in Californien erfunden. Es betragen

1) Mondes 31 S. 493.
2) Engineering Mining Journ. 34 S. 31.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 341, 359 und 371.
4) Der Techniker (Newyork) 1882 S. *161.

die Kosten der Verarbeitung von 1 Kubikm. Goldsand mit Pfanne gut 100, mit Rocker 25, mit Longtom 5 und mit hydraulischem Abbau 0,1 Mark. — Mit der Abnahme der Goldalluvionen hat man sich immer mehr der Goldgewinnung aus Bergerzen, namentlich aus Goldquarz zugewandt. Die anfängliche Zerkleinerung desselben mit Hand wurde alsbald durch die Behandlung unter der Arrastra ersetzt, welche die Idee zur Pfannenamalgamation gegeben hat. Die Arrastra wird noch immer mit Nutzen angewandt, sie gibt ein grosses Ausbringen, gestattet aber keine Massenproduktion. Fast gleichzeitig mit der Arrastra kam die Chilenische Mühle in Gebrauch von der Einrichtung einer Kollermühle mit zwei Läufern aus Eisen oder Stein. Letztere Maschine ist, ohne eine grössere Leistung zu geben, theurer als erstere. Grösserer Erfolg als von beiden erfolgte mit Stampfwerken (Goldmühlen)[1], namentlich bei rotirenden Stampfen in Verbindung mit einem Steinbrecher. Anfangs liess man die Pochtrübe über oder durch Quecksilber fliessen, wobei aber grosse Verluste an letzterem entstanden, was sich verminderte, als man den Pochtrog aus amalgamirten Platten bildete und in denselben Quecksilber that (Pochwerksamalgamation). Die Trübe gelangt dann noch über amalgamirte Kupferplatten und bei Anwesenheit von Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetallen, welche eine nur unvollkommene Ausziehung der Edelmetalle durch Quecksilber zulassen, müssen die Schlämme aufgefangen und anderweit verarbeitet werden. Zuweilen kommen Attwood's Amalgamator und der Eureka-Rubber in Anwendung. Bei der Concentration und Amalgamation der Abgänge schwimmt immer ein Theil des Goldes (float oder rusty gold) mit fort und entzieht sich der Aufnahme durchs Quecksilber, wenn die Berührung zwischen beiden unterbrochen ist, z. B. durch eine Fettschicht. Die Erfahrung, dass ein durch starke Hammerschläge ausgeplattetes Stückchen Gold von Quecksilber nur ganz langsam angegriffen wird, trägt auch zur Erklärung des Goldverlustes bei, indem unter den Pochstempeln ausgeplattetes Gold sich der Amalgamation entzieht. Die Kosten der Goldgewinnung, einschliesslich der Grubenkosten, können 4 bis 40 Mark für 1 Tonne betragen, je nach der Härte des Gesteines, den Transportkosten, den Arbeitslöhnen u. dgl.

Früher schrieb man alle Goldverluste den im Erze vorkommenden Schwefelungen zu und unterwarf diese dann besonderen Processen. Nach Plattner's Chlorationsverfahren röstete man die Erze und zog das Gold durch Chlor aus. Man glaubte einige Zeit damit diese Frage gelöst zu haben, fand dann aber, dass dabei gewisse fremde Beimengungen störend wirkten, als Kalk, Magnesia, Blei, Zink u. s. w., welche ebenfalls vom Chlor angegriffen wurden oder durch welche ein Goldrückhalt im Erze erhöht wird. Bessere Resultate verspricht die Abänderung, dass man nascirendes Chlor unter Druck anwendet. Vorläufig ist der Plattner'sche Process noch keiner allgemeinen Anwendung fähig. Ist Silber vorhanden, so bedeckt sich das Gold mit Chlorsilber; ersteres

1) Vergl. Engineering and Mining Journ. 33 S. 78.

d vom Chlorgas weniger leicht angegriffen und Chlorsilber enthaltende dtheilchen gehen mit diesem verloren. Zwar kann man einen Theil vom Chlor ebenfalls angreifbaren Gangarten durch Aufbereitung fernen, aber nicht alle, was immer zu Verlusten führt. Findet sich ner in der Lösung beim Rösten gebildetes schwefelsaures Eisenoxydul, fällt dasselbe einen Theil des gelösten Goldes beim Auslaugen; ge-se organische Stoffe, z. B. im Laugenwasser, veranlassen dasselbe. im Filtriren der Goldlösung scheidet sich dann Gold im Filter oder f dem Boden des Gefässes aus und geht dann verloren.

Vor längerer Zeit lag den Metallurgen im Westen es fern, Gold d Silber aus den Erzen durch einen Schmelzprocess zu concentriren. an trennte die Erze in Goldsande und Mühlenerze und letztere wieder Freigolderze und rebellische Erze, welche letzteren sich nur unvoll-kommen amalgamiren liessen. Solche Erze werden jetzt u. a. in Colorado verschmolzen, indem man das Gold in Blei und Kupfer haltigen Zwischen-produkten ansammelt.

Bei diesen Gewinnungen findet ein bedeutender Verlust an Edel-metallen statt. Beim Mühlenprocess kann der Verlust auf 50 bis 60 Proc. des Gesammtgoldgehaltes angenommen werden. Die Verluste entstehen u. a. durch zu feines Pochen, wobei die Goldtheilchen ausge-plattet werden und sich dann der Amalgamation gern entziehen [1]). Hohl-räume in dem Guss der Stempel, Pfannen u. s. w. nehmen Amalgam auf. Ein anderer Verlust entsteht beim Reinigen der Platten, wenn man das Amalgam ganz davon nimmt, indem es eine bekannte Erfahrung ist, dass neue Platten nicht so gut wirken wie alte. Ein zu langsamer Wasserstrom bedeckt die Oberfläche mit einer Sandlage, ein zu starker Strom hindert das Auffangen des Goldes. Eine Haut auf dem Queck-silber wirkt der Metallaufnahme entgegen; dasselbe tritt ein, wenn die Gebirgsart seifenartig ist [2]), wie bei Magnesia und thonhaltigen Ge-steinen. Fernere Verluste können entstehen bei zu kurzen Schlämm-vorrichtungen, durch Zerstäuben des Amalgams bei zu schneller Be-wegung oder bei zu reichlichem Gebrauch von Chemikalien. Dampf verhindert ein Zerstäuben durch die Expansion der Kügelchen. Wird der Dampf von der Maschine aus ökonomischen Rücksichten angewandt, so kann der Verlust steigen, indem sehr kleine Theilchen vom Schmier-mittel mit übergehen, welche das Quecksilber mit einer Haut überziehen.

Beim Rösten von Goldtellur ist nach Küstel [3]) grosse Vor-sicht erforderlich, da sich Tellurgold sehr leicht verflüchtigt.

Reduction und Scheidung von Gold, Silber, Blei und Kupfer durch Aufblasen von Luft auf die geschmol-zenen Schwefelmetalle. Nach H. Rössler [4]) ist es mit unseren jetzigen Affinirmethoden auf nassem Wege so leicht, Gold und Silber

1) Engineering and Mining Journ. 33 S. 37.
2) Vergl. Mining and Scient. Pr. 45 Nr. 3.
3) Mining and Scient. Pr. 45; Berg- und h[illegible] it. 1882 S. 395.
4) Dingl. polyt. Journ. 244 S.[illegible]

auf billige Weise zu scheiden, und es macht auch so wenig Schwierigkeiten, Silber von Kupfer in den verschiedensten Verhältnissen zu trennen, dass man hier wohl kaum je wieder zu dem alten Schmelzwege zurückkehren wird. Eine der schwierigsten Aufgaben ist aber, eine an Kupfer reiche Legirung, welche zugleich viel Gold hält, mit Schwefelsäure ohne allzu grosse Kosten zu scheiden, und dies gerade hat die nächste Veranlassung gegeben, auf die alten Methoden zurückzugreifen. Man nimmt in der Scheidekunst an, dass eine zur Auflösung mit Schwefelsäure geeignete Gold- und Silberlegirung 900 fein sein, d. h. nicht über 100 Tausendtheile Kupfer enthalten soll. Hat man nun z. B. 1 Kilogrm. einer Legirung, welche aus 200 Grm. Gold, 300 Grm. Silber und 500 Grm. Kupfer besteht, so müsste man, um sie auf den Gehalt von 900 zu bringen, die 4fache Menge Feinsilber hinzuschmelzen und demnach die Scheidekosten für 5 Kilogrm. anstatt für 1 Kilogrm. aufwenden. Dabei wird aber der Goldgehalt so verdünnt, dass die Reinscheidung sehr schwer fällt und man deshalb zu einer Anreicherung in einem Theile des Silbers und zu einer zweiten Scheidung schreiten muss. Hätte man nun aber ein Mittel, um von der Legirung den Kupfergehalt wegzunehmen, so behielte man nur 200 Grm. Gold und 300 Grm. Silber und, da man die 3fache Menge Silber auf das Gold rechnet, so wären nur noch 300 Grm. Silber hinzuzulegiren und man hätte die Scheidekosten nur für 800 Grm. aufzuwenden, anstatt wie oben für 5 Kilogrm. Auch wäre es dann leicht, durch einmalige direkte Scheidung gutes Gold zu erhalten.

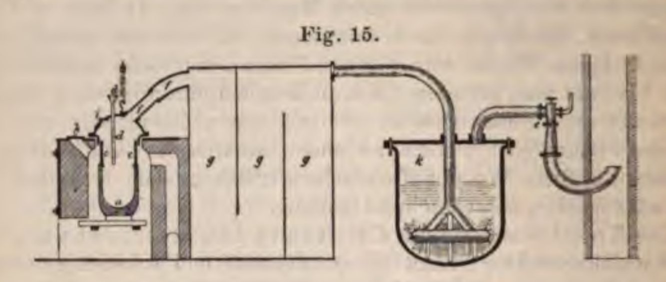
Auf solch ein Mittel hat nun die alte Scheidung mit Schwefel geführt; dieser nimmt nämlich beim Zusammenschmelzen mit oben beschriebener Legirung sowohl Silber, als Kupfer auf, letzteres aber weit begieriger, so dass, wenn nicht genug Schwefel für beide da ist, das meiste Kupfer geschwefelt wird, während das meiste Silber mit dem Gold metallisch bleibt und sich am Boden der Schmelze absetzt. Man hat nun aber gefunden, dass der hier zunächst liegende Zweck der Operation, die gemischte Legirung in einen alles Gold und das meiste Silber enthaltenden und in einen anderen aus Kupfer mit dem grösseren oder kleineren Rest von Silber bestehenden, aber von Gold ganz freien Theil zu trennen, weit besser zu erreichen ist, wenn man die Legirung mit einem Ueberschuss von Schwefel schmilzt, so dass Kupfer und Silber vollständig geschwefelt werden, und wenn man dann durch Aufblasen von Luft auf das geschmolzene Schwefelmetall einen Theil des Schwefels verbrennen lässt. Es wird hierbei zunächst alles Gold, welches bei Ueberschuss von Schwefel auch in grösserer Menge von dem Schwefelmetall aufgenommen wurde, dann das meiste Silber niedergeschlagen und man erhält eine hochhaltige Legirung, welche von dem darüber stehenden, von Gold freien Schwefelkupfer getrennt werden kann. Kommt nämlich die Luft auf die geschmolzene Oberfläche der Schwefelmetalle, so oxydirt sich der Schwefel und es scheiden sich unter Entwicklung von schwefliger Säure kleine metallische Theilchen, zunächst Gold und Silber, aus und sinken zu Boden. Aber auch Kupfer wird an der Ober-

fläche metallisch ausgeschieden, indem durch die Luft gebildete Oxydtheilchen sich mit Schwefelmetalltheilchen wechselseitig zerlegen, Schwefligsäure entweichen und die reducirten Metalltheilchen zu Boden sinken lassen. Bei der ausserordentlichen Feinheit und Vertheilung der ausgeschiedenen Metalltheilchen in der Schmelze findet das Kupfer beim Herabsinken durch die geschmolzene Schwefelmetallsäule ausreichend Gelegenheit, sich gegen Gold und Silber auszutauschen und so kommt es, dass man, besonders im Anfang des Processes, fast ausschliesslich nur diese beiden Metalle am Boden des Schmelzgefässes ausgeschieden findet. Würde man bei einer genügend hohen Säule bei dem richtigen Punkt aufhören zu blasen, so könnte man eine Absonderung am Boden des Tiegels bekommen, welche fast ausschliesslich aus Gold besteht, und man hätte auf diese Weise auf einfache Art das erreicht, was die Perser durch wiederholtes abwechselndes Schmelzen mit Kupfer und mit Schwefel bezweckten, indem sie mit dem Kupfer jedesmal auch einen Theil des Silbergehaltes durch Schwefel wegnahmen und schliesslich von Silber fast freies Gold zurückbehielten. Will man aber den Process nur als Vorbereitung zur Schwefelsäurescheidung betreiben, so wird man zufrieden sein, wenn man alles Gold mit dem grösseren Theil des Silbers metallisch niederschlagen kann, während der Rest des Silbers mit dem Kupfer und frei von Gold sich in dem darüber stehenden Schwefelmetall befindet. Wird dann das Schwefelkupfer in einem anderen Tiegel ebenfalls durch Aufblasen von Luft zu Metall reducirt, so hat man die gemischte Legirung in einen wesentlich aus Gold und Silber bestehenden und in einen von Gold freien, an Kupfer reichen Theil getrennt, welche beiden Theile dann auf bekannte Art leicht rein zu scheiden oder auch solche zu Legirungen zu verwenden sind. Es ist dabei zu bemerken, dass auch hier übereinstimmend mit den Beobachtungen, welche die Alten bei ihrer Scheidung mit Schwefelantimon machten, Antimon, Zinn und Blei, die gewöhnlichen Verunreinigungen der Edelmetalllegirungen, im Wesentlichen mit dem Gold niederfallen, so dass leicht ein ziemlich reines und nur Silber haltiges Schwefelkupfer und daraus ein reines und geschmeidiges Metall erhalten werden kann, welches sich sehr wohl zu Silberlegirungen verwenden lässt.

Der in der Frankfurter Scheideanstalt in Gebrauch befindliche Apparat (Fig. 15) besteht aus einem Graphittiegel *a*, in welchem etwa 300 Kilogrm. Schwefelmetall auf einmal geschmolzen werden; es geschieht dies bei aufgelegtem Tiegeldeckel und platt zugedecktem Ofen, worauf man die Deckel wegnimmt und die Blechhaube, welche unten einen auf den Schmelztiegel aufgepassten Graphitring *c* trägt, herunterlässt. Die Luft wird durch die Röhre *d* mit Heftigkeit auf das geschmolzene Bad getrieben, sobald das Gebläse *e* angelassen wird, und es beginnt sofort die Oxydation des Schwefels. Durch das Rohr *f* werden die Gase und mit verflüchtigte Metalltheilchen abgesaugt und zunächst durch die Absatz- und Kühlkammer *g* und dann durch das Abs[illegible]gefäss *h* getrieben, welches mit 60°-Schwefelsäure [illegible] G[illegible] Kupfervitriol oder

Salpetersäure gefüllt ist (vgl. J. 1881. 187). Durch das verschliessbare Thürchen *i* können während des Processes ohne Störung etwa gebildete Schlacken abgezogen werden und durch das Thürchen *k* wird die Koksfeuerung besorgt. Gerade dadurch, dass die bei der Schwefelverbrennung gebildeten Metalltheilchen fortwährend zu Boden sinken und die Luft immer wieder frische Schwefelmetalloberfläche findet, ist

Fig. 15.



die Verbrennung eine sehr lebhafte und es fällt leicht, die zur Fabrikation von Schwefelsäure erwünschte Concentration der Gase zu erreichen. Man hat dann nichts zu thun, als dafür zu sorgen, dass gerade so viel Feuchtigkeit in den Absorptionsapparat kommt, dass fort und fort Säure von etwa 60° gebildet werden kann, und von Zeit zu Zeit den Ueberschuss abzuzapfen.

Die in der Scheideanstalt schon seit einiger Zeit im Gebrauch befindliche Vorbereitung zur Schwefelsäurescheidung hat nun dahin geführt, diese Methode auch auf Hüttenwerken zur Reduction und Scheidung der Metalle aus geschwefelten Erzen und Hüttenprodukten in grösserem Maassstabe zur Anwendung zu bringen, und zwar in Verbindung mit der ebenfalls in der Scheideanstalt angewendeten Methode zur Beseitigung und Verwerthung der Schwefligsäure (J. 1881. 188), deren Einführung für sich allein bisher häufig daran scheitern musste, dass bei den gebräuchlichen Röstprocessen der Gehalt an Schwefligsäure zu gering wurde. Die zunächstliegende Anwendung ist, die Schwefelmetalle, seien sie nun aus den Erzen direkt ausgeschmolzen oder im Laufe anderer Schmelzprocesse entstanden, wie sie sind, vollständig zu entschwefeln und auf diese Art direkt metallisches Blei oder metallisches Kupfer zu erzeugen, welche nach Abstellung des Gebläses sofort ausgeschöpft werden können. Die Reduction verläuft sowohl bei Schwefelblei, als bei Schwefelkupfer sehr glatt, ohne zu grosse Metallverluste und unter Entwicklung hochprocentiger Gase. Bei Eisen haltigen Steinen wird sich fortwährend etwas Schlacke auf der Oberfläche bilden, welche von Zeit zu Zeit abgezogen werden muss. Silber und Gold haltiges Blei kommt zur Zinkentsilberung, zum Pattinsoniren oder Abtreiben und Silber und Gold haltiges Kupfer kommt in die Extraction oder zur Elektrolyse und wird je nachdem sofort aus dem Tiegel in Granaillen oder in Platten ausgegossen. — Man kann aber auch mit der Reduction

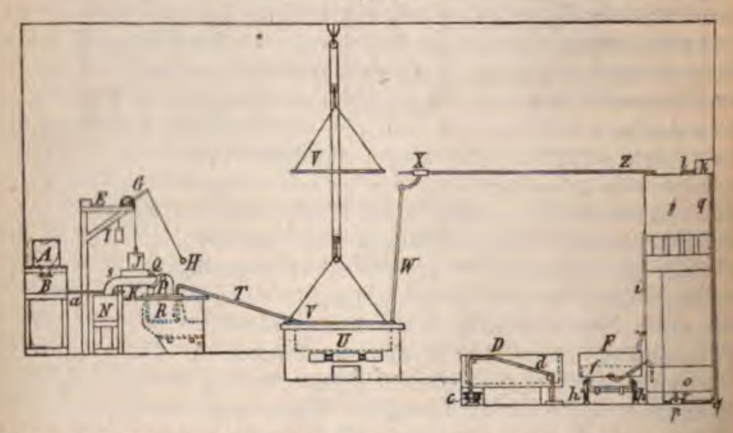
zugleich eine Scheidung verbinden und ähnlich wie oben einzelne Metalle ganz oder theilweise aus dem Schwefelmetallgemisch trennen, indem man zunächst nur einen Theil des Schwefels in dem Stein verbrennt und das ausgeschiedene Metall von dem darüberstehenden Schwefelmetall trennt. Auch hier fällt, wenn man Gold, Silber, Blei und Kupfer in einem Stein hat, zunächst der Goldgehalt, sodann das meiste Silber mit dem Blei und den verunreinigenden Metallen, wie Antimon und Zinn aus, während das Kupfer noch vorwiegend als Schwefelmetall bleibt. Da fast in jedem Kupferstein geringe Mengen von Gold enthalten sind, welche bis jetzt zum grössten Theil in dem Kupfer verloren gingen, so wird es mit dem neuen Process lohnen, diesen Goldgehalt und einen Theil des Silbergehaltes in einer kleinen metallischen Absonderung anzureichern, welche dann der elektrischen Scheidung oder der Behandlung mit dünner Säure übergeben werden kann.

Zur Entsilberung und Entgoldung gemischter Blei- und Kupfersteine bringt die äusserst feine Vertheilung der reducirten herabsinkenden Bleitheilchen ein weit vollkommeneres Ausziehen des Gold- und Silbergehaltes zu Wege, als dies bei der sonst noch in Anwendung befindlichen, ziemlich rohen Verbleiungsmethode der Fall ist. Sollte der Bleigehalt zu gering sein, um alles Edelmetall mit zu Boden zu ziehen, so kann man mehr Schwefelblei zusetzen und das Gebläse von Neuem anlassen. Da auch die verunreinigenden Metalle, besonders Antimon und Zinn, mit dem Blei und den Edelmetallen aus dem Stein gezogen werden, so wird man auf diese Weise einen sehr reinen Kupferstein übrig behalten, aus welchem man durch Verblasen immer nach derselben Methode reines gutes Kupfer erhalten kann. — Auch der oft sehr geringe Goldgehalt aus Bleierzen könnte mit der neuen Methode auf eine geringere Menge Werkblei angesammelt werden und, wenn dieses dann für sich abgetrieben wird, ein goldhaltiges Silber ergeben, worin der Goldgehalt besser verwerthet wird. Man hat nur das Verbrennen des Schwefels beim richtigen Punkte zu unterbrechen und die kleinere Partie ausgeschiedenen Bleies von dem darüber stehenden, noch unzersetzten Stein zu trennen. Wenn auch die Reduction der Schwefelmetalle in Flammöfen ausgeführt werden kann, so sind doch geschlossene Tiegelöfen vorzuziehen. Mit einem Körting'schen Strahlapparat Nr. 4 können stündlich 300 Kubikm. Gase durch die Absorptionsgefässe gesaugt werden; bei einem Gehalt von 6 bis 8 Vol.-Proc. an Schwefligsäure, welcher bei richtiger Einwirkung des aufgeblasenen Luftstromes zu erreichen sein wird, entspricht dies etwa 25 Kilogrm. Schwefel oder über 100 Kilogrm. zersetztem Schwefelmetall. Man würde also eine Tiegelfüllung von etwa 300 Kilogrm. in 3 Stunden verblasen und reduciren können und, wenn dies in 24 Stunden auch nur 4mal geschehen kann, so hätte man in einem solch kleinen Ofen etwa 1200 Kilogrm. Stein verarbeitet. Dabei würden aber in diesen 24 Stunden nicht mehr als 500 Kilogrm. Koks verbrannt; der Körting'sche Apparat verbrauchte in 4 × 3 Stunden etwa 250 Kilogrm. Steinkohlen und es wurden dabei

an 600 Kilogrm. Schwefelsäure erzeugt, deren Werth nicht allein das Brennmaterial, sondern fast die ganzen Kosten des Processes bezahlen würde.

F. Gutzkow's Verfahren der Goldscheidung in Californien bespricht T. Egleston[1]). Danach werden in der Münze von St. Francisco verarbeitet: Goldbarren aus Californien, welche man so stellt, dass sie 2 Th. Gold auf 3 Th. Silber enthalten, und dann granulirt, ferner Silber in Ziegelform von Comstock mit 2 bis 10 Proc. Gold, welches ohne Granulirung direkt aufgelöst wird, und schliesslich Silber in Ziegelform mit beträchtlichem Kupfergehalt von der Amalgamation der Abgänge und aus Gruben Nevadas, welches mit so viel Feinsilber zusammengeschmolzen wird, dass der Kupfergehalt auf 12 bis 8 Proc. herabgeht (vgl. J. 1880. 124). Zur Auflösung der Legirungen dienen 66 Centim. weite und 45 Centim. tiefe Kessel *R* (Fig. 16 und 17) aus Gusseisen, welches durch einen Gehalt von 2 bis 4 Proc. Phosphor gegen Säure widerstandsfähiger wird. Sie fassen 100 bis 150 Kilogrm. Beschickung, welche durch eine mit Deckel verschliessbare

Fig. 16.



Oeffnung *e* des Hutes *P* eingetragen wird. Die beim Auflösen entwickelten Gase und Dämpfe gelangen durch ein Bleirohr *s* in eine mit Bleiplatten ausgekleidete Kammer *N* von 4,6 Meter Breite, 4,6 Meter Höhe und 11,6 Meter Länge, von hier durch einen Thurm in einen hohen Schornstein. Die 66°-Schwefelsäure gelangt aus dem in dem mit Blei ausgekleideten Behälter *B* umgestülpten Ballon *A*, dessen Mündung etwa 15 Centm. tief in die Säure eintaucht, durch ein Bleirohr *a* in den Behälter *K*. Hier befindet sich ein hölzerner, mit Blei überzogener Kolben *J* mit 3 bis 4 Centim. Spielraum an jeder Seite, welcher durch

1) Parting Gold and Silver in California, by T. Egleston, Ph. D extracted from Report of Director of the Mint upon the Statistics of the Pr duction of the precious Metals in the United States. Vergl. Berg- u. hütter Zeit. 1882 S. 150 und 207.

Gegengewicht *I* ausbalancirt ist und durch ein vom Gerüst *E* getragenes Hebelwerk *HG* auf und nieder bewegt werden kann. Beim Niederdrücken des Kolbens wird ein demselben gleiches Volumen Säure durch Rohr *Q* in den Kessel *R* gedrückt, und zwar beim vollständigen Eintauchen 10 Kilogrm. Beim Aufziehen des Kolbens füllt sich der Behälter

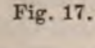
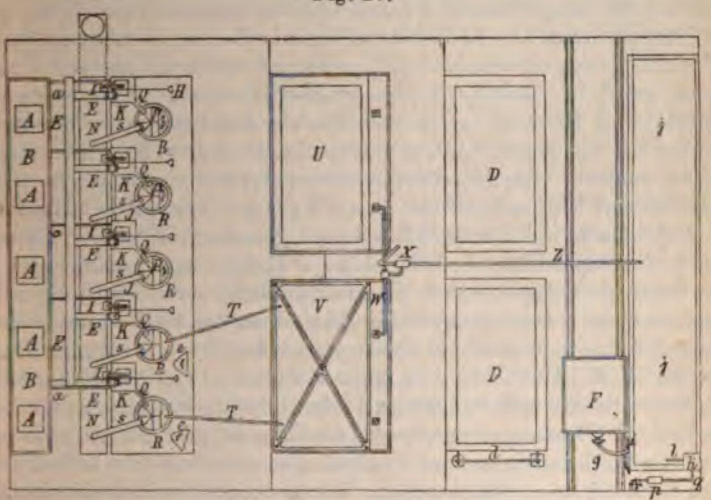


Fig. 17.



K wieder mit Säure. Nachdem die Säure zum Sieden gebracht ist, entfernt man den Deckel *P* und bringt 30 bis 40 Kilogrm. Granalien oder eine etwas reichere Beschickung von Silberziegeln in den Kessel, setzt den Deckel wieder auf, gibt nach 11 bis 15 Minuten die weitere erforderliche Säure zu, so dass sie 23 bis 25 Centim. hoch im Kessel steht und heizt unter zeitweiligem Umrühren 3 bis 4 Stunden lang. Die heisse Lösung wird dann in einen eisernen, 2,75 Meter langen, 1,5 Meter breiten und 0,5 Meter tiefen Behälter *U* durch ein eisernes Rohr *T* in darin befindliche 110° heisse Schwefelsäure von 58° B. abgehebert, von welcher 1 Kubikm. für je 200 Kilogrm. behandelte Legirung erforderlich ist und welche als Mutterlauge von der Krystallisation des Silbersulfates erhalten wird. Zum Zweck des Abheberns mittels Vacuum ist das für eine Reihe von 5 Kesseln gemeinschaftliche Gefäss *U* mit einem schweren Eisenhut *V* bedeckt, welcher mittels Flaschenzug gehoben werden kann und am Rande durch ein breites Kautschukband abgedichtet ist. Die luftdicht eingelassene Röhre *W* steht mit einem Dampfrohre *X* zur Erzeugung des Vacuums in Verbindung; der hierzu verwendete Dampf gelangt durch Rohr *Z* in den Behälter *j* mit Eisenvitriollösung, um diese vorzuwärmen. Vor dem Abhebern der Flüssigkeit wird das Gold auf eine Seite des Kesselbodens geschoben und das Heberrohr bis nahe auf diesen herabgesenkt. Die den Behälter *U* bis etwa 6 Centim. unter dem

Rande füllende Flüssigkeit lässt man bei aufgesetztem Deckel sich klären. Dieselbe enthält Sulfate von Silber, Eisen und Kupfer, Graphit und suspendirtes Gold, welches sich nebst Bleisulfat absetzt. Die geklärte Flüssigkeit wird in das eiserne Gefäss *D*, welches von einem bleiernen Mantel umgeben ist, übergehebert und durch in den Mantelraum geleitetes Wasser auf 30 bis 40⁰ abgekühlt, wobei Silbervitriol auskrystallisirt, und die saure Mutterlauge, welche allen Kupfervitriol enthält, durch ein Dampfvacuum in den Behälter *U* geschafft. Um die Krystalle möglichst von Säure zu befreien und trocken zu machen, befindet sich am Boden von *D* ein Gefäss *c*, in das die Mutterlauge gelangt und welches gestattet, den Heber *d* am tiefsten Punkte anzubringen. Für die Reduction des Silbersulfates ist es erwünscht, die Krystalle möglichst säurefrei zu machen. Die Krystalle werden mit einer eisernen Schaufel aus *D* in den mit Blei ausgekleideten, auf Rädern *h* beweglichen Holzbehälter *F* geschafft, welcher für 5 Lösekessel gemeinschaftlich ist. Zwischen Los- und Hauptboden *f* befindet sich ein Hahn. Auf die Krystalle wird eine heisse gesättigte neutrale Eisenvitriollösung aus *j* durch Rohr *i* geleitet, welche zuerst Kupfersulfat löst, dann das Silbersulfat reducirt, die freie Säure aufnimmt und anfangs als blaue, dann als braune Flüssigkeit durch das Hahnrohr *g* in einen Behälter *o* von 5,6 Meter Länge, 2,8 Meter Breite und 0,9 Meter Tiefe abfliesst, bis eine grüne Farbe das Ende der Reduction anzeigt. Die blaue Kupfer haltige Flüssigkeit wird von der braunen getrennt aufgefangen; in letzterer befinden sich noch etwa 2,5 Proc. Silber gelöst. Die Reduction ist in 3 bis 4 Stunden beendigt. Die Eisenoxydlösung wird durch Behandeln mit Eisenabfällen im Behälter *o* in Oxydulsalz verwandelt und die Flüssigkeit mittels Dampfpumpe *p* durch die Röhren *r* und *q* in den Kasten *k* geschafft, aus welchem sie durch *l* nach *j* abfliesst.

Der Plattner'sche Goldextractionsprocess[1]) ist in Nevada Coundy, Californien, seit 11 Jahren eingeführt und wird augenblicklich von 11 Hütten angewendet. Auf dem Idaho-Werke fliesst das gepochte und angereicherte Erz mit möglichst wenig Wasser über in Platten eingelassene, mit Quecksilber gefüllte Vertiefungen (riffles), gelangt dann in Kübel, in welchen sich amalgamirte gewellte Kupferplatten bewegen, fliesst nun über lange amalgamirte Platten und mit Gummistoff ausgekleidete Tröge, um schliesslich noch in Pfannen amalgamirt zu werden, ehe es an die Chlorationswerke abgegeben wird.. Auf den Werken der Providence-Mine gehen die gepochten Erze durch eine Mulde, deren Bodenplatte amalgamirt ist, dann durch amalgamirte Tröge in Frue'sche Goldwäschen.

Das Rösten der Kiese geschieht in zweiherdigen, kreisrunden Oefen, deren oberer Herd einen offenen Trockenboden bildet. Der Beschickung im unteren Ofen wird 3 Proc. Salz zugesetzt. Das Erz aus den Goldwäschen mit 75 Proc. Kiesen und 25 Proc. Quarz eignet sich gut für

1) Engineering Mining Journ. 32 Nr. 26.

direktes Rösten; andere werden zunächst mit 15 bis 25 Proc. Sand gemischt. Zur Chloration werden etwa 2,5 Tonnen befeuchtetes Erz 0,7 Meter hoch auf die falschen Böden von 1,8 Meter hohen, mit Asphaltfirniss ausgestrichenen Kästen geschüttet, worauf man das in gewöhnlicher Weise erzeugte Chlorgas unter die falschen Böden leitet. Hat das Chlor nach 5 bis 6 Stunden die Schicht durchdrungen, so wird der Deckel mit Teig gedichtet und die Masse 2 Tage lang der Einwirkung des Chlores überlassen. Das ausgelaugte Chlorgold wird in gewöhnlicher Weise mit Eisenvitriol gefällt. Die Rückstände werden dann zur Gewinnung des Silbers in tiefer stehenden Bottichen mit einer kalten Lösung von unterschwefligsaurem Calcium ausgezogen; das gelöste Silber wird als Schwefelmetall gefällt, um die Lösung abermals zu verwenden.

Um das zu dem Plattner'chen Verfahren erforderliche Chlorgas zusammenzupressen, ist nach du Bois[1]) auf Bunker Hill Grube, Amador County, mit Erfolg eine Pumpe im Gebrauch, welche mit Glasventilen versehene bleierne Ventilkasten hat. — Nach W. U. Greene[2]) soll das aus Braunstein, Chlornatrium und Schwefelsäure oder auch aus Chlorkalk und Schwefelsäure entwickelte Chlor in einem Gasometer aufgefangen, dann mittels Druckpumpe durch ein Rohr in mit den gerösteten Erzen beschickte, 1,07 Meter weite und 1,37 Meter lange eiserne Cylinder eingepresst werden, welche langsam gedreht werden. Das gelöste Chlorgold soll schliesslich nach dem Vorschlag von W. M. Davis mittels Kohle gefällt werden. — Diese Wirkung von Holzkohle auf Goldchloridlösung ist nach Versuchen von G. A. König[3]) vorwiegend den bekannten physikalischen Eigenschaften der Holzkohle zuzuschreiben; daneben findet aber auch eine Zersetzung nach folgender Gleichung statt: $4\,AuCl_3 + 6\,H_2O + 3\,C = 3\,Au + 12HCl + 3\,CO_2$.

Quecksilber.

Die Quecksilbergewinnung in Italien bespricht L. Bidou[4]). Die am Mont Amiata in Toscana gewonnenen Erze werden mit 12,5 Proc. Kalk gemischt in halbrunden Retorten, welche 100 bis 120 Kilogrm. Beschickung fassen, destillirt. Je 3 dieser Retorten haben eine gemeinschaftliche Feuerung (S. 232).

Quecksilberprobe. E. Teuber[5]) bemerkt zu dem Vorschlage von Hausamann (J. 1881. 106) zur Oxydation der organischen Stoffe bei der Eschka'schen Methode Bleichromat zu verwenden, dass nach den Versuchen in Idria Bleisuperoxyd und Mennige vorzuziehen seien.

---

1) Mining and Scient. Pr. 45 Nr. 1.
2) Journ. Frankl. Inst. 113 S. *377.
3) Journ. Frankl. Inst. 113 S. 382.
4) Le Génie civ. (1882) 3 S. *9.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1881 S. 675.

Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers in Erzen u. dgl. mit übermangansaurem Kalium nach A. E. Haswell[1]) verläuft nach folgenden Reactionen:

I. $2HgCl_2 + 2FeO + 2KOH = Hg_2Cl_2 + Fe_2O_3 + KCl + H_2O$ bez.
$2HgCl + 2FeO + KO,HO = Hg_2Cl + Fe_2O_3 + KCl + OH.$

Nach Oxydation des Eisenoxyduls mit Chamäleon und nach Zusatz von Zinnchlorid findet die eigentliche Titrirung des Quecksilbers nach folgender Gleichung statt:

II. $Hg_2Cl_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl = 2HgCl_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$ bez.
$Hg_2Cl + Fe_2O_3,3SO_3 + HCl = 2HgCl + 2(FeO,SO_3) + SO_3,HO,$

wobei die Rückbildung des Quecksilberchlorides mit der Oxydation des gebildeten Eisenoxyduls durch den Sauerstoff des übermangansauren Kaliums nebenherläuft, da in Gleichung II dieselbe Menge Eisenoxydul durch die Chamäleonlösung zu Eisenoxyd oxydirt wurde, welche in Gleichung I durch Reduction des Quecksilberchlorides zu Chlorür in Eisenoxyd übergeführt wurde; das Zinnchlorid spielt hierbei nur die Rolle des Ueberträgers. Dass das Zinnchlorid für sich allein nicht im Stande ist, unter gleichzeitiger Reduction zu Zinnchlorür Calomel in Sublimat umzusetzen, ist daraus ersichtlich, dass sich die Quecksilberchlorür enthaltende Flüssigkeit bei alleinigem Zusatze von Zinnchlorid auch nach längerem Digeriren nicht klärt. Nach den obigen Gleichungen entspricht also 1 At. Eisen oder 0,1 Mol. Kaliumpermanganat 1 At. Quecksilber.

Zur Titrirung des Quecksilbers wird die abpipettirte Quecksilberchloridlösung mit gleichfalls abgemessener, auf den Permanganattiter gestellter und mit Schwefelsäure angesäuerter Eisenvitriollösung im Ueberschusse versetzt, mit reiner Kalilauge stark alkalisch gemacht und die schwarzbraune Fällung unter Umschwenken des Gefässes einige Sekunden digerirt, hierauf mit mässig concentrirter Schwefelsäure im grossen Ueberschusse angesäuert und so lange geschüttelt, bis die verbleibende Fällung von Quecksilberchlorür rein weiss erscheint, was bei genügendem Schwefelsäurezusatze in einigen Minuten erreicht wird. Der Eisenoxydulüberschuss wird nun sofort, ohne abzufiltriren, durch den Permanganattiter oxydirt, wobei das Ende dieser Reaction durch die einige Zeit stehen bleibende Pfirsichblüthenfärbung sehr scharf angezeigt wird. Nachdem man den Verbrauch an Permanganat notirt hat, welche Zahl den Stand der Flüssigkeitssäule für die weitere Titrirung des Quecksilbers abgibt, schreitet man zur eigentlichen Bestimmung des Quecksilbers, indem man der Flüssigkeit einige Tropfen Zinnchlorid zusetzt und mit dem Permanganattiter auf schwach rosa titrirt, wobei die Flüssigkeit sich gegen Ende allmählich klärt. Vollkommen blank und durchsichtig wird sie nicht immer, der Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfates wegen, dessen Bildung unter Umständen die Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure veranlassen mag, was aber die Schlussindication

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 287.

nicht im Geringsten stört. Die Zinnchloridlösung muss frei von Chlorür und Chlor sein. Sie wird bereitet durch Lösen von reinem Zinnmetall in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, Aufkochen bis zum völligen Entweichen des Chlor, Fällen der Lösung mit chlorsaurem Natron und Wiederlösen des Zinnoxydhydrates in Salzsäure. Die mässig concentrirte Lösung muss durch einen Tropfen Chamäleontiter für mindestens 3 Stunden bleibend rosa gefärbt werden können. — Bei der Titration könnten nur Metalle der 6. Gruppe und Kupfer störend wirken. Bei Gegenwart dieser Metalle ist es am besten, die Lösung mit freies Aetzkali enthaltendem Schwefelnatrium zu fällen und nach dem Digeriren in der Wärme zu filtriren. Schliesslich fällt man das Quecksilber durch Zusatz von Chlorammonium als Sulfuret, filtrirt und löst es neuerdings mit Salzsäure und Kaliumchlorat. Kupfer stört nur, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, durch seine Farbe. Man entfernt es am besten durch Behandeln der Sulfurete mit mässig concentrirter Salpetersäure.

Zink.

Die Zinkerze der Bertha-Gruben, Whythe District, Virginien, enthalten nach F. P. Dunnington[1])

Kieselsäure	23,95
Zinkoxyd	67,88
Wasser	8,13
	99,96

Das daraus destillirte Zink besteht aus:

		Dasselbe umdestillirt
Eisen	0,0140	0,010
Kohlenstoff	0,0580	Spur
Silicium	0,0360	0,006
Arsenik	0,0001	—
Blei	0,0500	0,035
Zink	99,8419	
	100,0000	

Zur Bestimmung des Zinks in Erzen löst A. Millot[2]) 2,5 Grm. der Probe in 50 Kubikcentim. Salzsäure unter Zufügung von etwas chlorsaurem Kalium, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure, löst in Wasser, versetzt mit 100 Kubikcentim. Ammoniakflüssigkeit und 5 Kubikcentim. Ammoniumcarbonatlösung, verdünnt auf 0,5 Liter, filtrirt vom ausgeschiedenen Calcium- und Bleicarbonat ab, versetzt dann 100 Kubikcentim. des Filtrates mit 1 Grm. Cyankalium und fällt das Zink elektrolytisch. Bei Gegenwart von Kupfer fällt man dieses aus saurer Lösung elektrolytisch (vgl. J. 1880. 412).

---

1) Engineering Mining Journ. 32 S. 370.
2) Bullet. de la Soc. chim. 37 S. 339.

G. Giudice[1]) löst zu gleichem Zweck 0,5 bis 1 Grm. des Erzes in Salzsäure mit chlorsaurem Kalium, verdünnt, versetzt mit weinsaurem Kaliumammonium und Ammoniak im Ueberschuss und lässt dann so lange eine Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt zufliessen, bis alles Zink als Ferrocyanzink ausgefällt ist; das Ende der Reaction wird mit Eisenlösung in einem mit Essigsäure angesäuerten Tropfen erkannt.

Thallium als Indicator bei der Zinktitrirung. Nach M. Schröder[2]) ist die Schwefelnatrium-Zinktitrirmethode, obgleich sie zu denjenigen gehört, welche am meisten Verwendung in der Praxis gefunden haben, eins der unzuverlässigsten analytischen Verfahren, welches nur bei grosser Uebung und langer Erfahrung des Analytikers einigermaassen brauchbare Resultate liefert. Es liegt dies nicht nur allein an der Unempfindlichkeit des Indicators, sondern auch ganz besonders an dem Einfluss, welchen der Salmiak- und Ammoniak-Gehalt der zur Titrirung gelangenden Zinklösung auf die Resultate ausübt, ein Umstand, dem nur von Wenigen Beachtung geschenkt wird. Das von Deus nach seiner vergleichenden Prüfung der bisher angewandten Indicatoren am meisten empfohlene Kobaltpapier wird durch ein auf gleiche Weise präparirtes Thalliumpapier an Empfindlichkeit entschieden übertroffen; gegen das Bleipapier zeichnet sich dieses letztere im Besonderen noch dadurch aus, dass das Schwefelzink unter gewissen leicht zu erfüllenden Bedingungen ohne Wirkung auf Thalliumsalze ist, während sich bei Bleisalzen eine Umsetzung nicht vermeiden lässt. Angestellte Versuche haben ergeben, dass die Empfindlichkeit des Thalliumpapiers bei einer wässerigen Schwefelnatriumlösung ungefähr 2mal so stark ist, als die des Kobaltpapiers; enthält die Lösung aber, wie es bei den Zinktitrirungen immer der Fall ist, viel Salmiak und etwas überschüssiges Ammoniak, so ist die Empfindlichkeit des Thalliumpapiers sogar 4mal so stark. Die Nichtbeachtung des Salmiak- und Ammoniakgehaltes kann sehr bedeutende Fehler hervorrufen, welche selbst 20 Proc. des ganzen Zinkgehaltes ausmachen können. Werden z. B. zu einer salmiak- und ammoniakarmen Zinklösung, welche 0,25 Grm. Zink enthält, beim Titriren 25 Kubikcentim. Schwefelnatriumlösung gebraucht, so lässt sich durch eine blosse Steigerung des Salmiak- und Ammoniakgehaltes erzielen, dass bei demselben Zinkgehalt schliesslich 30 Kubikcentim. Schwefelnatrium nöthig sind, um auf Kobaltpapier einen ebenso starken Fleck hervorzurufen, wie vorher durch 25 Kubikcentim. Bei Anwendung von Thalliumpapier wird die Anzahl der erforderlichen Kubikcentimeter durch Salmiak weniger gesteigert, durch starken Zusatz von Ammoniak aber in der Weise beeinflusst, dass schliesslich schon die Reaction eintritt, ehe das Zink nur annähernd ausgefällt ist, ein Umstand, der nur dadurch zu erklären ist, dass das Schwefelzink bei grossem Ammoniaküberschuss sich mit Thalliumsalzen umsetzt. Bei einem ge-

---

1) Giorn. Farm. Chim. 31 S. 337.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 4.

ringen Gehalt an freiem Ammoniak ist nicht die geringste Einwirkung von Schwefelzink auf das Thallium wahrzunehmen. Das Titrirverfahren mit Hilfe von Thallium liefert sehr genaue und zuverlässige Resultate, wenn grosser und stets annähernd gleicher Gehalt von Salmiak in der Zinklösung, geringer und stets annähernd gleicher Ueberschuss an freiem Ammoniak vorhanden ist und die zur Titerstellung benutzte Zinklösung ungefähr denselben Gehalt an Salmiak und Ammoniak hat, als die zur Analyse dienende Flüssigkeit. Der Salmiakgehalt der Zinklösung ist bei dreimaliger Fällung des Eisens schon an und für sich gross genug und bedarf keiner weiteren Verstärkung; auch lässt sich bei einiger Uebung sowohl zum Aufschliessen der Erze, als auch zum wiederholten Lösen des Eisens bei den einzelnen Proben stets annähernd dieselbe Menge Salzsäure verwenden, so dass der daraus entstehende Salmiakgehalt immer ziemlich gleich sein muss. Ebenso lässt sich bei sehr vorsichtiger Fällung des Eisens ein grosser Ueberschuss an Ammoniak leicht vermeiden; sollte er aber schliesslich doch zu beträchtlich sein, so muss ein Theil durch verdünnte Salzsäure neutralisirt werden.

O. Pufahl[1]) hat zur Auffindung von Silber im Zink den beim Lösen von etwa 300 Grm. Zink in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zurückbleibenden Metallschwamm unter Cyankalium zusammen geschmolzen und den erhaltenen Bleikönig direkt abgetrieben. Er fand so, dass das oberschlesische Zink Silber enthält, z. B. eine Probe der Marke „Giesche's Erben" 0,001 Proc., Zink von der Lydognia-Hütte 0,0006 Proc. und 3 Proben von der Hohenlohe-Hütte im Durchschnitt 0,002 Proc. Dagegen konnte im Zink von der Vieille Montagne und im Missouri-Zink kein Silber aufgefunden werden. Voraussichtlich stammt der geringe Silbergehalt des Zinkes aus dem die Zinkerze begleitenden Bleiglanze.

Die Zinkblendewäsche der Neue Helenegrube, Oberschlesien, wird beschrieben[2]).

Die Herstellung der Zinkdestillirröhren durch Bohrung und hydraulische Pressung erörtert L. Hiard[3]).

Zur Gewinnung von Zinkstaub und Zinkoxyd aus Zinkdestillirofengasen werden nach C. Palm in Schwientochlowitz (*D. R. P. Nr. 15116 und 16046) die vorn verschlossenen, in einem Vorgewölbe liegenden Vorlagen v (Fig. 18) an ihrer oberen Seite mit einer Oeffnung i versehen und die aus dieser tretenden Gase in einem über je zwei oder mehreren Vorlagen liegenden gemeinschaftlichen Raum s gesammelt, um von hier durch Knierohre n in ein vor dem Ofen stehendes senkrechtes Rohr A geleitet zu werden. Hier stossen sie senkrecht von oben

Fig. 18.



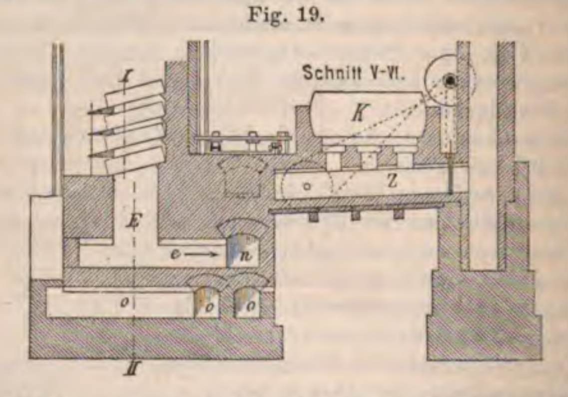
1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 63.
2) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 285.
3) Revue univers. des mines 9 Nr. 1; Engineering Min. Journ. 33 S. 195.

kommend auf eine Wasserfläche, steigen dann aufwärts in e
den Ofen liegenden Wasserkasten *B* und gelangen, nachdem si
Rest der festen Bestandtheile abgesetzt haben, behufs Verbr
den Ofen zurück, um auf diese Weise den Brennwerth derse
zunutzen (vgl. J. 1880. 186). Die Vorlagen ruhen auf der
welche den Raum *u* zum Entleeren der Muffeln von dem G
raum trennt. Zur leichteren Handhabung der Platte *p* sin
Seiten der Scheidewände *n* die Ständer aufgestellt, auf we
Platte *p* in den Ofen hineingeschoben und aus demselben hera
werden kann.

Nach einem ferneren Vorschlage von C. Palm (*D. R. P. N
verbindet man, um die beim Räumen der Muffeln entweichen
von den Arbeitsräumen fern zu halten, die unter den Vorlagen
und nach oben durch die Platte begrenzten Räume der einzeln
gruppen dadurch mit einander, dass man die senkrechten Zwisc
durchbricht und am Ende oder in der Mitte des Ofens durch ei
rechten Kanal die Gase zu einem über dem Ofen liegende
sammelbehälter leitet.

F. Lürmann in Osnabrück (*D. R. P. Nr. 17030) em
Verwendung der Gröbe-Lürmann'schen Generatoren (J. 1
für belgische Zinkdestilliröfen. Die Brennstoffe gel
den Entgasungsräumen *A* (Fig. 19 bis 21) in die unter den
liegenden Vergasungsräume *B*, welche mit Rost *b* für Luftzuful

Fig. 19.



Schlackenabführung, sowie mit durch Wasser gekühltem Bal
Schlitz *d* für falschen Rost versehen sind. Die Oeffnungen *s* d
Beobachtung der Kokshöhe im Generator *B*. Die Feuergase
den mit Destillirröhren besetzten Räumen *D* auf, werden ge
in dem mittleren Raume *E* abwärts zu gehen, entweichen du
e und *n*, erhitzen den Vergasungsraum *A* und den zum Betrie
schickungsapparates verwendeten Dampfkessel *K* und ent
Z in den Schornstein. Die erforderliche Verbrennungsl

en o vorgewärmt. Nach einem weiteren Vorschlage steigen die
ennungsgase in einem inneren gemeinschaftlichen Raume auf, senken
n beiden Seiten, um nach Erhitzung der Entgasungsräume in den
nstein zu entweichen.

Vie Lürmann ferner ausführt, bieten die Zinköfen der Heizung,
lers mit Gas, und der gleichmässigen Vertheilung der Wärme
lere Schwierig-
, weil die Aus-
ng der Wärme
gen der Einrich-
nderer Wärme-
uchsorte in einer
n senkrechten
hnung derselben
nden muss und
veranlasst durch
rt des Betriebes
inköfen, immer
bedeutende Un-
eiten der Vor-
nd des Ofens
nden sind. Die
ung der Ver-
nungsprodukte
der Druck im
n des Ofens ist
lb oben im Ofen
hrere Millimeter
Vassersäule grös-
s unten im Ofen.
verschiedene
im Ofen und
n Folge dessen
ssen eintretende
nachen es unmög-
bestimmte Men-
Verbrennungsluft
stimmten Stellen
n den verschiedenen Höhen so einzuführen, dass eine allmähliche
ennung, also gleichmässige Vertheilung der Wärme zu erreichen
Die gleichmässige Erwärmung ist aber für den Zinkreductions-
s und für die Leistung des Ofens in jeder Beziehung um so
ger, als alle die vielen Röhren oder Muffeln eines Ofens dieselbe Be-
ungsmenge in derselben Zeit verarbeiten sollten. Um diese Mängel
chst zu beseitigen, sind in der durch Fig. 22 bis 24 (S. 174 und
veranschaulichten Construktion der Zinköfen die Gas- und Luft-

Fig. 20.

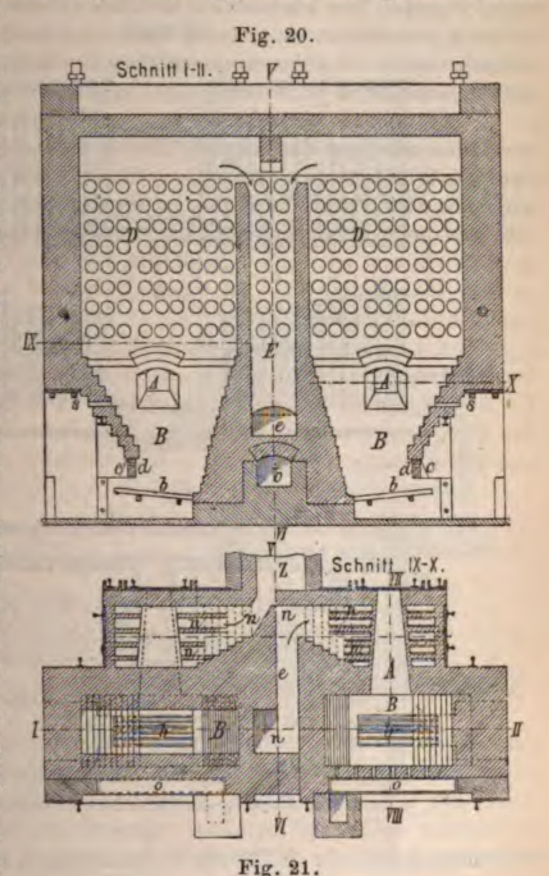


Fig. 21.

eintritte *e* und *c* unten und oben im Ofen angeordnet. Die Ge
gase treten aus dem Vergasungsraume *B* durch Kanal *g* in
Schieber *h* versehenen Schacht *q* und gelangen von den Ka
aus durch Oeffnungen *e* in den Ofen, so dass hier die Zugricht
oben und von unten nach der Mitte hin geht. Um ferner die
kühlung am meisten ausgesetzte Vorderwand heiss zu halten, we

Fig. 22.

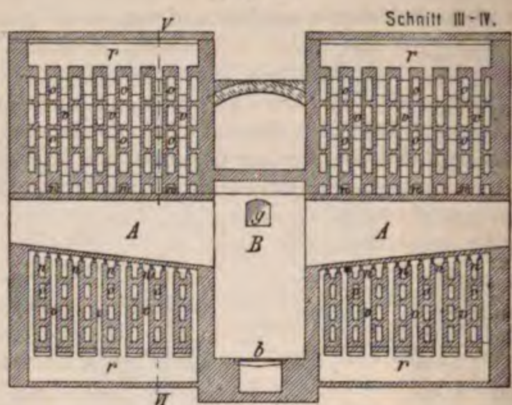
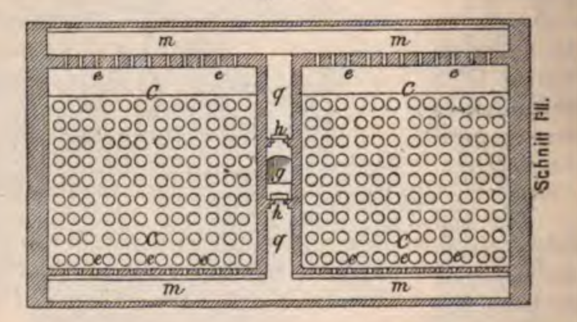


Fig. 23.



Verbrennungsgase durch Röhren *w* der mittleren Reihe abgezog
Verbrennungsgase aus dem oberen Theile des Ofens gehen durc
Röhren *w* in den Kanal *n*, um die Entgasungsräume *A* herum un
die Abhitzekammern *v* des oberen Lufterhitzers bei *r* zum Sch
Entsprechende Röhren führen die Gase aus dem unteren Th
Ofens um die Entgasungsräume zum Schornstein. Dadurch soll
werden, dass der Gasdruck im Ofen überall gleich ist. Die Verbre
luft geht durch die Lufterhitzer *o* in die Kanäle *a*, um bei *c* in d
raum zu treten. In Folge dessen soll die Erwärmung diese
gleichmässiger als diejenige der bisherigen Oefen sein. Z

k kann man den Zug auch in folgender Weise umkehren lassen. der obere Gasschieber h geschlossen, der untere geöffnet ist, treten ase nur in den unteren Kanal m, brennen von unten nach oben durch)fen, die Verbrennungsprodukte treten in den oberen Gaskanal m, er nun Abhitzekanal ist und an seinen äussersten Enden mit dem n Abhitzekanal r in Verbindung steht. Diese Verbindungen sowie ige der Abhitzekanäle r mit dem Schornstein sind durch Schieber chliessen. Diese Schieber können gusseiserne, mit Wasser gekühlte wird der obere Schieber h geöffnet und werden die entsprechenden ber in m und r geöffnet bezieh. geschlossen, so brennt das Gas von nach unten durch den Ofen.

Bei dem Schachtofen zur Zinkgewinnung von L. Klee-n in Myslowitz (*D. R. P. Nr. 14497) werden die Brennstoffe die Oeffnung d und den Aufsatz C in den Ofen AB (Fig. 25) ein-t. Das zerkleinerte, in die Aufgebetrichter D gefüllte Erz fällt

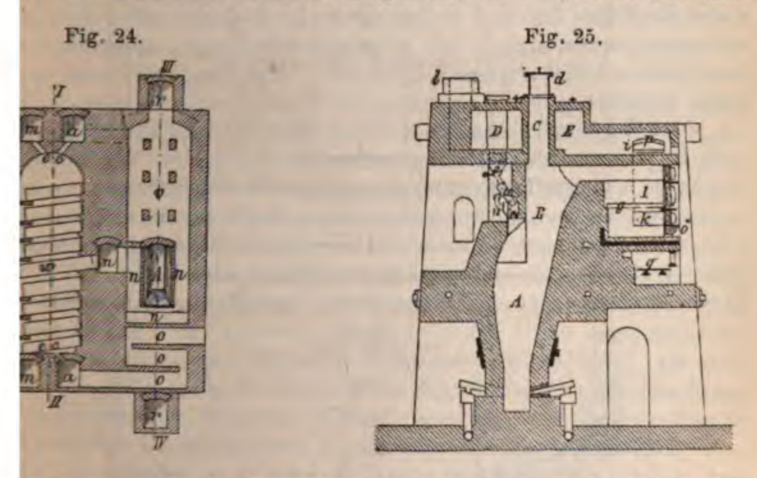


Fig. 24. Fig. 25.

Röhren e und a in einen Kasten und wird mittels des durch das u zugeführten Luftstromes in den Ofen geblasen. In dem durch 'euerung q vorgewärmten Condensationsraum I liegt auf dem Roste Schicht von Chamottesteinen, Koks u. dgl. Das condensirte e Zink wird bei o abgestochen, während die aus AB kommenden nach Durchstreichung des Rostes g durch die Kanäle k aufsteigen, Kammer E bei i durch bei p zutretende erhitzte Luft verbrannt n und bei l entweichen, nachdem sie ihre Wärme an die in C und indliche Beschickung abgegeben haben.

Der Gebläseschachtofen von P. Keil in Kattowitz, Ober-ien (*D. R. P. Nr. 15992) soll zur Gewinnung eines oder mehrerer le dienen, wovon z. B. Eisen durch Schmelzung, Blei und Zink Destillation und Verdichtung in einem Behälter gewonnen werden, er mit flüssigem Blei oder Zink gefüllt ist, in welches die Gasab-

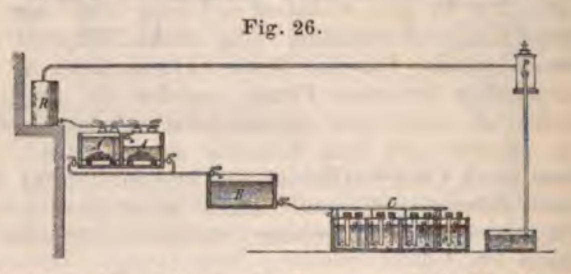
leitungsröhren etwas eintauchen. Die nicht verdichteten Gase gehen durch Rohre in den Verbrennungsraum, wo sie mit Generatorgasen zusammen zur Erhitzung des in einzelne Kammern getheilten Schachtes benutzt werden. Durch Oeffnungen können in die Gasleitungsröhren ausserdem Kohlenwasserstoffe eingeführt werden.

G. M. Westmann in Karis (*D. R. P. Nr. 19127) will das Zinkerz in einem Regenerativ-Schachtofen mit Kohle reduciren, die zur Reduction erforderliche Wärme aber durch Gasfeuerung erreichen. — Die praktische Ausführbarkeit dieses Vorschlages bleibt abzuwarten.

Zur Raffination von unreinem Zink wird nach W. Merton in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 17521) das rohe Zink in einem Flammofen bei Rothglut geschmolzen und zunächst auf gewöhnlichem Wege das beigemengte Blei entfernt. Hierauf wird mittels einer eisernen, unten durchlöcherten Röhre in das flüssige Metall Schwefel eingeleitet, wobei die Röhre hin- und herbewegt wird. Dadurch sollen die das Zink verunreinigenden Metalle als Schwefelverbindungen abgeschieden und dann mittels Löffel abgeschöpft werden. Das Zink wird dann aus Retorten destillirt.

Zur Herstellung von Zink mittels Elektricität wird nach L. Létrange in Paris (Oesterr. P. v. 12. Nov. 1881) die Zinkblende bei mässiger Temperatur geröstet, um das Schwefelzink in schwefelsaures Zink zu verwandeln und so wenig Schwefel als möglich in die Atmosphäre gelangen zu lassen. Die erhaltene Masse wird in Auslaugegefässen *A* (Fig. 26) systematisch mit Wasser oder Lauge aus früheren Processen ausgezogen. Die gesättigte Zinksulfatlösung sammelt sich in

Fig. 26.



dem Behälter *B*, um von hier aus den Zersetzungsbehältern *C* zuzufliessen. In diesen befinden sich als Kathoden dünne Zinkplatten, denen als Anode eine Kohlenplatte *c* gegenüber steht. Die in Folge der Ablagerung von metallischem Zink frei gewordene Schwefelsäure soll sich auf der specifisch schweren Salzlauge sammeln und von hier durch Oeffnungen *o* in dem Maasse abfliessen, als neue Salzlösung durch Rohre *d* auf dem Boden der Gefässe *C* geführt wird. Die abfliessende saure Flüssigkeit wird mittels Pumpe *P* in den Behälter *R* gehoben, um weiter verwendet zu werden. Sollen reine Galmeierze oder Zinkoxyde verarbeitet werden, so löst man diese in dem Behälter *C* selbst auf. Zu diesem Zweck braucht

man ausser dem Motor und der Elektricität erzeugenden Maschine nichts als zwei unter einander verbundene Gefässe, von denen das eine zur Aufnahme der mit dem anzugreifenden Material umgebenen Anode, das andere zur Aufnahme der Kathode bestimmt ist, auf welcher sich das gefällte Zink sammelt. Der eine der Behälter kann in dem anderen stehen und aus einer porösen Masse, wie Porzellan, Steinzeug, Terracotta oder Gewebe, bestehen, um ein Verunreinigen des gefällten Zinkes durch das Mineral zu verhindern (vgl. J. 1880. 106).

Nach F. M. Lyte in London (D. R. P. Nr. 18209) wird gemischte Zinkblende unmittelbar nach dem Rösten und vor dem Behandeln mit einer Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium behufs Gewinnung der Metalle, der Einwirkung kalter, lauwarmer oder mässig erhitzter Salzsäure ausgesetzt (vgl. J. 1880. 107).

J. Violle[1]) hat den Siedepunkt des Zinkes neu bestimmt und zu 930° gefunden.

Sonstige Metalle.

Um aus einer Lösung der Platinmetalle reines Palladium zu erhalten, muss man nach Th. Wilm[2]) das nach der Fällung des Platins als Platinsalmiak erhaltene Filtrat mit einem Ueberschuss von Ammoniak kochen und die abfiltrirte, Kupfer haltige Lösung mit Salzsäure versetzen. Der sich ausscheidende Niederschlag besteht je nach der vorhandenen Menge der übrigen Platinmetalle aus fast reinem Palladoammoniumsalze, $PdCl_2.2NH_3$, oder er ist schmutzig gelb gefärbt und enthält dann auch das Rhodiumsalz $RhCl_3.5NH_3$, welches in kalter Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist. Aus der ammoniakalischen Lösung erhält man daher bei wiederholter Fällung mit Salzsäure völlig reines $PdCl_2.2NH_3$ als hellgelbes, krystallinisches Pulver. Wird das vom ersten Niederschlage des Palladiumsalzes erhaltene Filtrat, welches die übrigen Metalle wahrscheinlich als complicirte Ammoniumverbindungen enthält, eingeengt, so scheidet sich beim Erkalten ein rothgelbes Pulver aus, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Ammoniaklösung und durch Fällung mit Salzsäure die vollkommen reine Rhodiumverbindung $RhCl_3.5NH_3$ in kleinen, blitzenden, hellgelben Prismen erhalten werden kann.

Zum Schmelzen von Iridium soll nach J. Holland in Cincinnati, Ohio (D. R. P. Nr. 15979), Iridiumstaub, wie er bei der Verarbeitung der Iridiumsplitter zu Iridiumfederspitzen erhalten wird, in einem aus Kieselsäure hergestellten Schmelztiegel auf starke Weissglut gebracht werden, worauf man 25 Procent seines Gewichtes Phosphor hinzusetzt. Die aus dem nunmehr rasch geschmolzenen Phosphoriridium gegossenen und bearbeiteten Gegenstände

1) Compt. rend. 94 S. 720.
2) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1881 S. 517 und 560.

werden dann zur Entfernung des Phosphors mit Kalk oder Kreide stark geglüht.

Zur Herstellung von Uran bringt man nach Cl. Zimmermann[1]) in einen ausgebohrten Eisencylinder zunächst eine Schicht von ausgeglühtem Chlornatrium, dann 3 bis 4 Th. zerschnittenes Natrium, hierauf wieder Chlornatrium, 10 Th. Uranochlorid, schliesslich wieder eine Schicht Chlornatrium, schraubt den erwärmten Deckel auf und erhitzt im Holzkohlenfeuer. Unterbricht man bei dunkler Rothglut des Tiegels die weitere Erhitzung, so erhält man das Uran in pulverförmigem Zustande; steigert man dagegen die Temperatur bis zur Weissglut des eisernen Gefässes, so findet sich das Uran im geschmolzenen Zustande in Form von mehr oder minder grossen silberglänzenden Kugeln. Der Tiegelinhalt wird zunächst, um die Reaction von noch vorhandenem Natrium zu mässigen, mit Alkohol, später zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser ausgezogen; das zurückbleibende Uran wird hierauf mit Alkohol und Aether behandelt und schliesslich bei 100° getrocknet. Das so erhaltene, völlig reine Metall hat 18,68 spec. Gew., einen dem Silber ähnlichen Metallglanz, welcher jedoch an der Luft bald einer stahlblauen, dann schwarzen Haut Platz macht. Es lässt sich etwas hämmern und ist fast so hart als Stahl. Das geschmolzene Uran verbrennt an der Luft beim Erhitzen auf Platinblech unter Funkensprühen, das grauschwarze pulverförmige Uran schon beim Erwärmen auf 150 bis 170°. Die specifische Wärme des Urans beträgt 0,0276, so dass auch hierdurch das Atomgewicht 240 bestätigt wird.

Verarbeitung von Antimonerzen. Nach J. Hargreaves und Th. Robinson in Widnes (Engl. P. 1881 Nr. 1584) werden die fein gepulverten Erze mit Salzsäure erhitzt, die erhaltenen Lösungen mit Kalk oder Magnesia neutralisirt und aus denselben mittels Eisen oder Zink das Antimon gefällt. Letzteres wird mit einer Lösung von Antimonchlorid, dann mit Salzsäure, schliesslich mit Wasser gewaschen und dann mit Potasche und Kohle in einem Tiegel zusammengeschmolzen. Um den bei der Lösung der Erze entweichenden Schwefelwasserstoff zu verwerthen, werden die Gase durch Waschen von beigemengtem Chlorwasserstoff und mitgerissenem Antimonchlorid gereinigt, dann über Eisenoxyd geleitet oder zu Schwefligsäure verbrannt.

Nach Untersuchungen von J. P. Cooke[2]) ist das Atomgewicht des Antimons 120, das des Cadmiums 112,31, wenn Silber zu 108, Brom zu 80 angenommen werden (vgl. J. 1881. 379).

Nach Versuchen von W. Ch. Roberts[3]) enthält nachfolgende Zusammenstellung das specifische Gewicht einiger Metalle im festen und flüssigen Zustande:

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 847.
2) Chemic. News 44 S. 245 und 268.
3) Nature 1881 S. 470.

Wismuth	fest 9,82	flüssig 10,055
Kupfer	8,8	8,217
Blei	11,4	10,37
Zinn	7,5	7,025
Zink	7,2	6,48
Silber	10,57	9,51
Eisen	6,95	6,88

Verflüchtigung der Metalle im Vacuum. Nach Ver-
ichen von E. Demarcay[1]) verflüchtigt sich Cadmium im Vacuum
ereits bei 160⁰, Zink bei 184⁰, Antimon und Wismuth bei 292⁰, Blei
ıd Zinn bei 360⁰. Selbst Eisen und Platin sind im Vacuum schon bei
erhältnissmässig niedriger Temperatur flüchtig.

Einen empfehlenswerthen Abriss der metallurgischen
hemie gibt C. A. M. Balling[2]).

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

Bei dem in Fig. 27 und 28 dargestellten Ofen mit Erdöl-
eizung für Goldarbeiter von R. Schade in Sorau (*D. R. P.
r. 16 325) trägt der Dreifuss *a* den Schmelzraum *u*, welcher unten
ıd nach aussen einen breiten Rand,
nen zwei ringartige Ansätze hat,
ın denen der unterste *t* weit nach
nen vorspringt und dazu dient, an
eser Stelle die Luftzufuhr zu ver-
indern, wie auch die Flamme zu
ncentriren, während der obere,
einere als Stütze für den Tiegel-
äger *l* bestimmt ist. In der Mitte
s letzteren steht der Tiegel *g*,
ngeben von dem Reflectorring *k*.
nmittelbar über dem Schmelzraum
befindet sich der Emaillirraum *y*;
rselbe hat einen vorspringenden,
ereckigen, schrägen An-
tz mit beweglicher
lappe und rundem
limmerfenster *o* zum Be-
achten. Der Emaillir-
um enthält einen mehr
ls halbkreisförmigen
ng *r*, um die Hitze-
sstrahlung nach der Aussenwand zu mildern, mit zwei einander
genüber stehenden gezahnten Ansätzen r_1, sowie einen die Kreislinie

Fig. 27.

Fig. 28.

Schnitt I-II

1) Compt. rend. 95 S. 183.

2) C. A. M. Balling: Compendium der metallurgischen Chemie. (Bonn,
Strauss.)

des Ringes ergänzenden Vorsetzer *p*. Die gezahnten Ansätze nehmen den dachartigen Reflector *s* auf, welcher die empor schiessenden Flammen gegen das Innere des Tiegels zurückwerfen soll. Der mittels *c* verstellbare Dochtbehälter *e* hat am oberen äusseren Rande einen breiten vorspringenden Ring, um eine wagrechte Luftströmung zur Flamme zu veranlassen. In dem mit nach innen vorspringenden Ring versehenen Dochtbehälter ruht auf drei Ansätzen der mit Auflagerand versehene Tiegel *f*, welcher das bei etwaiger Undichtheit des Schmelztiegels herab fallende Edelmetall auffängt. Der Deckel *x* dient zum Auslöschen der Flamme, während die Bodenplatte bei *d* mit einem Kreis von Oeffnungen versehen ist. Die Emaillireinrichtung besteht aus einer mit Hinterwand versehenen Röhre aus reinem Nickelblech oder dgl., deren offenes Ende in die runde Oeffnung eines halbkreisförmigen Einsatzes eingeführt wird. Eine Scheidewand dient dazu, die zu emaillirenden Gegenstände aufzunehmen, wie auch gleichzeitig die zu heftige Unterhitze zu mildern. Der oberhalb der Röhre befindliche Reflector bezweckt, die Oberhitze zu vermehren, so dass durch Platte und Reflector im Emaillirrohr ein gleichmässiger Hitzegrad entsteht.

Die Münze in Bukarest verwendete früher zum Beizen der Bronzemünzplättchen (2 Bani: 95 Kupfer, 4 Zinn, 1 Zink) Schwefelsäure, welche aber einen röthlichen, Kupfer ähnlichen Ton hervorbrachte. Nach J. E. Barth[1]) werden die Platten jetzt in Mengen von etwa 10 Kilogrm. in eiserne Töpfe mit Holzkohlenpulver in abwechselnden Schichten eingelegt, der Deckel wird mit Lehm gut gedichtet und nun eine Anzahl derartig beschickter Gefässe in einer eisernen Muffel 2 bis 2,5 Stunden der Rothglühhitze ausgesetzt. Dann werden sie aus der Muffel entfernt, völlig abkühlen gelassen und erst hierauf entleert. Die von dem Kohlenpulver abgesiebten Plättchen haben dann eine Gold ähnliche Farbe mit dunkleren Flecken. Barth behandelt nun je 20 Kilogrm. dieser Plättchen 15 Minuten lang in einer Scheuertrommel mit einer Lösung von 50 Grm. Weinsäure in 14 Liter Wasser. Dann sind die Flecken und Anlauffarben gänzlich verschwunden und haben die Plättchen eine rothe, dem Gold ähnliche, glänzende Farbe. Die Weinsteinlösung wird noch 2mal gebraucht, jedoch jedesmal 20 bis 30 Grm. Weinsäure zugesetzt. Nachdem die Plättchen gewaschen, werden sie in einer Scheuertrommel mit Sägespänen getrocknet, da sie bei anderen Trocknungsmethoden leicht fleckig werden. Nach der Trocknung werden sie von den Sägespänen abgesiebt und mit Tüchern abgewischt, um den anhängenden Staub zu entfernen. — E. von Ernst[2]) beschreibt die rotirende Schabmaschine zum Justiren der Münzplättchen von L. Seyss. — J. B. Martin[3]) untersuchte die Abnutzung der Goldmünzen.

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 335.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. *263.
3) Deutsche Industriezeit. 1882 S. 234.

Zur Kenntniss alter Metalllegirungen. W. Flight[1]) hat in einer alten baktrischen Münze erhebliche Mengen von Nickel nachgewiesen. Indische Münzen (I) enthielten vorwiegend Silber, eine alte indische Buddhafigur (II) Silber und Kupfer, eine Nadel (III) aus Arica, Peru, Silber:

	I	II	III
Silber	89,1	57,7	82,2
Kupfer	4,3	37,3	16,1
Gold	1,2	0,5	0,4
Chlorsilber	1,3	4,1	1,2
Graphit	—	0,4	0,1
Eisen	—	—	—

Eine egyptische Bronzefigur enthielt 68,4 Proc. Kupfer, 4,7 Proc. Eisen, 22 Proc. Blei, 0,8 Proc. Nickel, 1,5 Proc. Arsenik, 0,6 Proc. Antimon. Eine Bronze aus Bolivia bestand aus 93,2 Proc. Kupfer, 6,5 Proc. Zinn und 0,3 Proc. Eisen. Bronze aus Cypern (I), eine römisch-britische (II), eine griechische (III) und eine römische (IV) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Kupfer	88,8	78,3	81,7	87,15
Zinn	8,5	10,0	10,9	10,72
Blei	1,5	9,0	5,2	2,00
Eisen	0,5	0,7	0,1	—
Kobalt	0,3	—	1,2	—

Eine hebräische Münze enthielt 97,7 Proc. Silber, 0,7 Proc. Gold und 0,6 Proc. Kupfer.

Arguzoïd. Nach H. Jüptner[2]) kommt seit einiger Zeit von England eine zu verschiedenen Kunstgegenständen als Ersatz für Silber verwendete Legirung unter der Bezeichnung „Arguzoïd" in den Handel. Dasselbe hat das Ansehen von Altsilber (von mit Chlorsilber in dünner Schicht überzogenem Silber), soll eine grössere Festigkeit und dieselbe Dehnbarkeit wie Messing besitzen und gibt nicht bloss einen schönen dichten Guss, sondern gestattet überhaupt eine leichte Verarbeitung. Die Analyse ergab:

Zinn	4,035
Blei	3,544
Kupfer	55,780
Nickel	13,406
Zink	23,198
Eisen	Spur
	99,963

Hartbronze der alten Völker. E. Reyer[3]) hat die Bronzen des Wiener Antikenkabinetes auf ihre Härte geprüft und mehrere Bronzewaffen und Werkzeuge gefunden, deren Härte zwischen

1) Journ. Chem. Soc. 1882 S. 134.
2) Wochenschrift des österr. Ingenieur- und Archit.-Vereins 1882 S. 161.
3) Journ. für prakt. Chemie 25 S. 258.

5 und 6 schwankte. Die nachfolgenden vier Bronzen wurden von Smita analysirt. Dabei war das Metall eines Beiles von Maiersdorf (I) dicht, zäh, hellgelb, braun patinirt und zeigte die Härte 5. Die Legirung einer 17 Centim. langen Axt von Limburg (II) ist röthlichgelb, fest, zäh, dick, grün patinirt und wird von Feldspath kaum geritzt. Das Metall eines Schwertes von Steier (III) ist röthlich gelb, fest, zäh, wie die Hiebspuren zeigen, mässig patinirt und wird von Quarz nur schwer angegriffen. Die Legirung eines 15 Centim. langen Meissels von Peschiera (IV) ist hochgelb, von Wasser blank gehalten und zeigt Härte 5. Die Analyse ergab:

	I	II	III	IV
Kupfer	87,25	83,65	85,05	88,06
Zinn	13,08	15,99	14,38	11,76
Nickel	0,38	0,63	Spur	Spur
Kobalt	—	—	—	Spur
Eisen	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphor . . .	0,25	0,054	0,106	0,027

Alle vier Stücke erwiesen sich ganz frei von Blei und Zink.

H. Vivian in Swansea (Engl. P. 1881 Nr. 3308) empfiehlt als Bronzemischung 93,81 Th. Kupfer, 5,95 Th. Zinn und 0,24 Th. Antimon. Zur Herstellung von Lagermetall sollen 83 Th. Kupfer, 15,5 Th. Zinn und 1,5 Th. Antimon verwendet werden.

Um Phosphorlegirungen durch Einführung von Phosphorstücken in geschmolzenes Metall herzustellen, verwendet Th. Parisis in Carolinenthal bei Prag (D. R. P. Nr. 18 124) eine mit durchlöcherten Wandungen versehene, an einer Eisenstange befestigte Kapsel, in welcher die Phosphorstücke in Kalk, Gyps, Graphit oder Kupfersulfat eingebettet werden. Die Vorrichtung wird nun mit feuerfesten Stoffen umkleidet und in den Schmelztiegel eingeführt.

G. A. Dick in London (D. R. P. Nr. 17 161) empfiehlt Metalllegirungen, welche ausser Eisen nicht mehr als 12 bis 15 Proc. Zinn und Kupfer, 10 Proc. Blei und 2 Proc. Phosphor enthalten. Zur Erzielung einer besonders dichten Legirung fügt man noch etwas Silicium hinzu. Als Lagermetall soll eine Legirung dienen aus 80 Th. Eisen, welches 0,4 Silicium, 0,2 Kohlenstoff und 0,3 Phosphor enthält, 8 Th. Kupfer, 8 Th. Zinn und 4 Th. Blei, oder es werden 16 Th. Eisenschwamm mit 1,5 Th. Kupfer und 2,5 Th. 5 Proc. Phosphor enthaltendes Zinn zusammengeschmolzen.

Zur Herstellung Phosphor und Eisen enthaltenden Legirungen wird nach demselben (D. R. P. Nr. 18 603) das Eisen den Kupferzinn- oder Kupferzinklegirungen nur als 5 bis 50procentiges Phosphoreisen zugesetzt. Man schmilzt z. B. 1 Th. Eisen mit 1 bis 2 Th. Phosphorkupfer oder Phosphorzinn, oder 3 bis 20 Proc. Eisen enthaltenes Zink mit Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zusammen und setzt diese Legirung zu 2 Th. Zink enthaltendes Kupfer. Der Eisengehalt der fertigen Legirung soll höchstens 10 Proc., der Phosphor-

gehalt nicht mehr als 3 Proc. betragen. Zur Herstellung von Lagermetallen werden obige Legirungen mit 2 bis 10 Proc. Blei zusammengeschmolzen.

W. Koppel in Manchester (Engl. P. 1881 Nr. 280) will zur Herstellung von Lagermetall 10 Th. Eisen mit 10 Th. Kupfer und 18 bis 20 Th. Zink zusammenschmelzen.

Bildung von Legirungen durch Druck. W. Spring[1]) zeigt dass, wenn man ein Gemisch von festen Stoffen einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären aussetzt, eine chemische Reaction stattfindet, wenn das spec. Gewicht der entstehenden Verbindung grösser ist als das des Gemisches; überhaupt nimmt die Materie den Zustand ein, welcher dem Volumen, das die Materie einzunehmen gezwungen ist, entspricht. Wismuth, Cadmium und Zinn gaben bei 7500 Atm. die bekannte Wood'sche Legirung, Messing bildet sich dagegen schwierig durch Druck, weil das spec. Gew. des Messings etwa dem des Kupfers und Zinkes gleich ist.

Polirmittel für Metalle. Nach Schladitz in Dresden (Oesterr. P. v. 29. Jan. 1881) erhitzt man 8 bis 9 Th. Stearin, 32 bis 38 Th. Schöpsfett, 2 bis 2,5 Th. Colophonium, 2 bis 2,5 Th. Stearinöl bis zum leichtflüssigen Zustand, setzt 48 bis 60 Th. feinst gepulverten Wiener Kalk zu und lässt es unter fortwährendem Rühren erkalten. Der so erzeugte Polirstoff muss in gut verschlossenen Büchsen aufbewahrt werden, damit die darin enthaltenen Fette durch die Einwirkung der Luft nicht zersetzt werden können, weil dadurch die Masse für den Gebrauch untauglich wird.

Zur Herstellung von hämmerbarer Bronze will L. Létrange in Paris (Engl. P. 1881 Nr. 3188) den beim Schmelzen und Giessen von Kupferzinnlegirungen absorbirten Sauerstoff mittels Mangan, Phosphorkupfer oder Phosphormangan beseitigen (vgl. S. 115).

L. Guitat und T. Chavanne in Paris (Engl. P. 1881 Nr. 3336) wollen zur Herstellung von Metalllegirungen entsprechende Metallsalzniederschläge mit Kohle im Tiegel reduciren. Zur Herstellung von Chromstahl soll z. B. eine Eisenchloridlösung mit chlorsaurem Kalium, für Wolframstahl mit wolframsaurem Natrium gefällt werden, für Phosphorkupfer gefälltes Kupferphosphat reducirt werden (vgl. S. 119).

Einwirkung der Säuren auf bleihaltige Zinngeräthe[2]). Nach einer ausführlichen Untersuchung über die Einwirkung der Essigsäure auf die Legirungen, wie sie zum Verzinnen verwendet werden und wie sie in verzinnten, kupfernen und eisernen Koch- und Essgeschirren zur Anwendung kommen, fasst die wissenschaftliche Deputation für Medicinalwesen die Ergebnisse ihrer Erörterungen in folgenden Punkten zusammen: 1) Es erscheint aus sanitätspolizeilichen

---

...utschen chem. Gesellschaft 1882 S. 595.
... f. gerichtl. Med. 35 Heft 2.

Gründen geboten, mit polizeilichen Maassregeln gegen die Benutzung bleireicher Flüssigkeitsmaasse und Hausgeräthe, die mit Nahrungs- und Genussmitteln in Berührung kommen, einzuschreiten. 2) Eine polizeiliche Controle ist nur dann mit Erfolg durchzuführen, wenn dieselbe in einer gesetzlichen Normirung des Feingehaltes der genannten Maasse und Geräthe eine Handhabe findet. 3) Der höchste Feingehalt der Zinn-Bleilegirungen entspricht am meisten den sanitären Anforderungen. 4) Ein Verhältniss von $^5/_6$ Zinn und $^1/_6$ Blei ist das Minimum, welches man vom sanitätspolizeilichen Standpunkte aus für zulässig erachtet, wenn es sich um die Anfertigung von Flüssigkeitsmaassen, Haus- und Wirthschaftsgeräthen handelt, die mit Nahrungs- und Genussmitteln in Berührung kommen, ohne dabei einer hohen Temperatur ausgesetzt zu werden; 5) zum Verzinnen von kupfernen, resp. messingenen oder eisernen Geräthen und Geschirr, welches zum Kochen und zur Bereitung der Speisen und Getränke benutzt wird, sowie zum Verzinnen von Esslöffeln aus Eisenblech darf nur reines Banca-Zinn, welches höchstens 2 bis 3 Proc. fremdes Metall enthält, benutzt werden; unter diesen fremden Metallen dürfen nur Spuren von Blei vorkommen; 6) zu allen Geräthen, welche zu technischen Zwecken dienen, ist ein demselben entsprechendes Verhältniss von Blei und Zinn zulässig (vgl. 1876. 231).

Patina. J. W. Brühl[1]) glaubt, die dunkle schwarze Kruste auf öffentlichen Bronzedenkmälern rühre im Wesentlichen von Kohlenstaub u. dgl. her. Die blanke metallische Oberfläche wird zuerst durch den Sauerstoff der Luft angegriffen, sie wird rauh. Es setzt sich sogleich Staub und Russ fest, die Feuchtigkeit haftet und beschleunigt eine verderbliche Oxydation. Die Flächen werden immer mehr uneben, der neu aufgetragene Russ setzt sich um so dichter an und ist nun selbst durch den stärksten Platzregen nicht mehr abzuspülen. In wenigen Jahren ist in der Regel ein neues Bronzedenkmal vollständig entstellt, schwarz. Ganz anders verhält sich die Sache, wenn eine Patina bereits vorhanden ist. Der langsam entstandene Edelrost bildet eine gleichmässige, dichte und glatte Oberfläche, welche das Haften von Staub u. dgl. erschwert und, wenn solcher sich dennoch abgesetzt hat, so wird er durch den Regen sehr leicht wieder abgespült. Dies ist auch die Ursache der Conservirung der alten Denkmäler. Die dichte grüne Hülle bildet einen Schutz gegen die fortgesetzte zerstörende Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit. Brühl schlägt nun vor, die Denkmäler zur Erzeugung einer Patina mit einem Gemisch von 20 Th. Eisessig in 100 Th. Knochenöl zu bestreichen.

Die Patina-Commission[2]) ist zu dem Resultat gekommen, dass Bronzen von verschiedenster Zusammensetzung eine schöne, grüne Patina annehmen können. Die Patinabildung wird gefördert durch häufiges Abwaschen der Bronzen und Abreiben derselben mit Oel. —

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 252.
2) Sitzungsber. des Vereins zur Beförder. des Gewerbfl. 1882 S. 4 u. 48.

Elster empfiehlt zur künstlichen Patinirung das weinsaure Kali-Kupferoxyd-Ammoniak. Kupferzinnlegirungen geben eine weit bessere Oberfläche als Kupferzink; doch wird mit der Zeit aus jeder Kupferzinnlegirung Kupfer ausgeschieden, welches als grünes Oxyd herunterläuft. Um eine gute Patina zu erhalten, soll man statt der jetzt gebräuchlichen Kupferzink- wieder Kupferzinnbronze anwenden, welche sich allerdings schwieriger bearbeiten lässt als erstere, ausserdem aber die im Freien stehenden Denkmäler jährlich in der heissesten Jahreszeit mit der erwähnten Kupferlösung behandeln. Die schlecht erhaltenen Pferdebändiger auf der Berliner Schlossterrasse enthalten 18 Proc. Zink und 2 Proc. Zinn. Dass die ebenso zusammengesetzte Bronze des Dianabrunnens in München eine bessere Oberfläche zeigt, ist lediglich dem Kalk haltigen Wasser zu verdanken. Die schönen griechischen Bronzen zeigen bis 13 Proc. Zinn. Besonders empfehlenswerth erscheint die Kupferaluminiumbronze, aus welcher z. B. die Widmungstafel am Stein-Denkmal gegossen ist. — Gladenbeck hält das Zink für einen nothwendigen Zusatz für den Giesser.

R. Weber[1]) hat die Patinabildung sehr eingehend untersucht. Obschon vielfache Erfahrungen den Gedanken nahe legen, dass die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Neigung der Güsse, in freier Luft sich zu schwärzen, ausübt, so hat man in der neuesten Zeit doch immer wieder Standbilder ausgeführt, die aus Legirungen mit namhaften Zusätzen von Zink bestehen. Dieser Gebrauch findet seine Erklärung darin, dass die Legirungen auch mannigfachen anderen Bedingungen zu genügen haben, von denen einerseits das leichtere Gelingen des Gusses und andererseits Erleichterungen der Nacharbeitung abhängen. Die hier namentlich in Betracht kommenden Umstände sind folgende: Das Metall muss so dünnflüssig werden, dass es in die feinen Conturen der Form eindringt. Es darf das Gussstück beim Erkalten nicht reissen; auch soll das Metall dabei nicht zu stark schwinden, da dann leicht Höhlungen entstehen. Es sollen keine Ausscheidungen von besonderen Metalllegirungen stattfinden, welche die Oberfläche ungleichartig und fleckig machen. Dabei soll das Metall sich möglichst dicht giessen und soll nicht fein- oder gar grobporös werden. Es soll ferner das Metall eine angenehme Farbe, nicht einen messinggelben, zu sehr an Kupfer erinnernden Ton zeigen. Der Guss soll sich leicht nacharbeiten lassen, soll nicht zu hart, aber auch nicht gar zu weich sein, da sonst ein zu schneller Vergang der Bildsäulen zu besorgen ist. In erster Linie stehen die auf die Dünnflüssigkeit, auf die Erhaltung der gleichmässigen Metallmischung sich beziehenden Bedingungen. Auf Erleichterungen beim Giessen und auf grössere Bequemlichkeit beim Ciseliren ist entschieden in vielen Fällen mehr, als es hätte geschehen sollen, Bedacht genommen worden. So haben die Giesser vielfach den leichter giessbaren, leichter ciselirbaren Legirungen zu Ungunsten

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 86, 125, 176 und 257.

anderer Eigenschaften den Vorzug gegeben. Erfahrungsmässig werden nun aber Legirungen, welche nur Kupfer und Zinn enthalten, beim Erkalten leicht ungleichförmig, indem aus der erstarrenden Metallmasse Gemische von anderer Zusammensetzung, nämlich an Zinn reichere, härtere, sich abscheiden. Diese Ausscheidungen bedingen nun einerseits eine ungleichförmige Färbung der Metalloberfläche, andererseits erschweren sie oft wegen ihrer grossen Härte die Ciselirung. Zusätze von Zink und Blei, welches letztere vielfach in den griechischen, römischen, auch in den egyptischen Bronzen angetroffen wird, mindert diesen Uebelstand wesentlich ab. Namentlich wirkt das Zink sehr dieser Entmischung entgegen; es bewahrt damit die Gleichmässigkeit der Metalllegirungen und bedingt dem Ciseleur sehr erwünschte gleichartige Härte. Dabei begünstigt es die Dünnflüssigkeit, verhindert das zu starke Einsinken des erstarrenden Metalles und das in der Ausscheidung von Gasblasen beruhende Poröswerden. Auch das Blei wirkt auf eine bessere Vereinigung von Kupfer und Zinn; davon ist aber nur ein kleiner Zusatz zulässig, da es sich leicht abscheidet und die Oberfläche der Güsse fleckig macht. So hat sich denn das Zink seit langer Zeit beim Statuengusse eingebürgert und ist auch in den Metallgemischen der Bronzen neuerer Zeit vielfach vertreten; z. B.:

	Standbild Louis XIV. von Keller	Standbild Louis XV. von Gor	St. Georg-Gruppe zu Lauchhammer gegossen	Standbild von Brandenburg, von Gladenbeck gegossen
Kupfer .	91,40	82,45	90,52	89,15
Zink . .	5,35	10,30	6,98	8,59
Zinn . .	1,70	4,10	2,30	1,76
Blei . .	1,37	3,15	0,86	0,32
Summe	100,00	100,00	100,66	99,82

Es bestehen selbst Statuen, bei welchen das Zinn nur einen der Menge nach völlig untergeordneten Nebenbestandtheil darstellt, so die Gruppen der Rossebändiger zu Berlin. Die von dem Verf. ausgeführte Analyse ergab:

Kupfer	84,55
Zink	15,63
Blei	0,11
Zinn	0,14
	100,43

Diesen zinkischen Legirungen stehen diejenigen gegenüber, welche jenes Metall nur in sehr untergeordneter Menge enthalten. Dazu gehören nicht allein die antiken Bronzen aus der Blüthezeit griechischer und römischer Kunst, sondern auch die einer wesentlich späteren Zeitepoche, wie das Standbild des Grossen Kurfürsten in Berlin und eine grössere Zahl kleinerer, im Freien aufgestellter Kunstgebilde. Sie zeigen, wie die oben erwähnten Schwierigkeiten des Giessens und Ciselirens

auch ohne Mitwirkung erheblicher Mengen von Zink überwunden werden können. Bekanntlich hat die schöne Patina des Kurfürsten-Denkmals in den letzten Jahrzehnten sehr gelitten und ist mehr und mehr dunkel geworden. Man führte diese Veränderung auf die in Folge dichterer Bevölkerung jenes Stadttheiles stattfindende stärkere Verunreinigung der Luft durch Schwefel haltige Gase, durch Rauch fossiler Kohlen zurück. Im Jahre 1869 wurde durch Abwaschen des Denkmals mit Alkalilauge die schmutzige Oberflächenschicht beseitigt und die darunter liegende Patina wieder zur Erscheinung gebracht. Dies wurde im Jahre 1881 wiederholt. — Der Verfasser hatte Gelegenheit, Proben von der schwarzen Schicht zu entnehmen. Die schwärzende Schicht des Kurfürsten-Denkmals enthielt 5,79, die des Friedrich-Erzbildes dagegen nur 0,76 Proc. Schwefel. Diese schwarzen Massen sind in Salpeter-Salzsäure nicht ganz löslich, hinterlassen vielmehr einen durch höchst fein zertheilte Kohle schwarz gefärbten Rückstand, welcher hauptsächlich aus mineralischem Staub besteht. Diese Staubtheile werden von den aus den Metallen herstammenden Stoffen so fest umschlossen, dass der Regen sie nicht abspült. Die Schwärzung der Patina des Kurfürsten-Denkmals kann bei diesem Schwefelgehalt jener Schicht ungezwungen auf das Vorhandensein von Schwefelkupfer zurückgeführt werden. Dagegen kann diese Erklärungsweise nicht Platz greifen bei dem nur 0,76 Proc. betragenden Schwefelgehalte in jener Schicht auf der Friedrich-Bildsäule. Damit im Einklang steht die Erhaltung der Patina auf dem Kanonenrohre vor dem Zeughause, welche, wenn beim Friedrich-Denkmale Schwefelwasserstoff wesentlich im Spiele gewesen wäre, gleichfalls hätte leiden müssen. Ganz verschiedene Ursachen können es nur sein, welche bei dem Kurfürsten- und dem Friedrich-Erzbild die Schwärzung hervorgerufen haben. — Nun haben die Metallgemische, aus denen die beiden Denkmäler gegossen sind, eine völlig verschiedene Zusammensetzung. Der Verfasser hat wiederholt das Metall der Kurfürsten-Statue (dem untersten Theile der Schwanzspitze des Pferdes und einer höher gelegenen Partie entnommen), auch das des Friedrich-Denkmals (vom oberen Rande des Sockels herrührend) untersucht, wobei sich ergab:

	Grosser Kurfürst		Friedrich-Denkmal
Kupfer . . .	87,91	87,79	87,44
Zinn	7,45	8,20	3,20
Zink	1,38	1,77	8,89
Blei	2,65	2,20	0,65
Nickel . . .	0,20	—	—
	99,59	99,96	100,18

Bibra (Die Bronze, S. 196) gibt bei letzterem Erzbild sogar einen Zinkgehalt von 9,50 Proc., einen Zinngehalt von nur 1,40 Proc. an. Die Verschiedenheit der einzelnen Theile grosser Güsse bedingt schon solche Unterschiede.

Ein für die Patinafrage höchst wichtiger Umstand ist die Erklärung des chemischen Vorganges der Schwärzung der Zink enthaltenden Legi-

rungen bei Ausschluss von Schwefelwasserstoff. Derselbe muss in Processen beruhen, welche sich vollziehen, wenn die entstehenden Oxyde der Figurmetalle, von denen durch die atmosphärische Kohlensäure ein Theil in Lösung gegangen ist, auf die Oberflächenschichten der Legirungen einwirken. Zu den nachstehend beschriebenen bezüglichen Versuchen diente eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid, bereitet durch Auflösen von 1 Th. Kupferoxyd in reiner Salzsäure, bei Vermeidung eines Ueberschusses derselben und Verdünnung mit 80 Th. Wasser. Diese Lösung wurde mittels eines Glasstabes oder Pinsels auf die vorher mit Schmirgelpapier sorgfältig abgeriebenen Metallflächen gebracht, nach 2 bis 3 Minuten wieder abgespült und die Platte mit einem Tuche abgetrocknet. Dadurch entstanden auf Kupferzinklegirungen dunkle Beschläge, und zwar um so kräftiger gefärbt, je grösser der Gehalt an Zink war. Völlig verschieden verhalten sich die Legirungen aus Kupfer und Zinn; dieselben schwärzen sich nicht, sondern nehmen einen röthlichen Ton an, herrührend von fein zertheiltem Kupfer, welches der Zinngehalt der Bronzen aus jener Lösung geschieden hat. Der Beschlag der zinkischen Legirungen dunkelt alsbald noch etwas nach; der röthliche Ton des Beschlages der Bronzen ändert sich in der gleichen Zeit nicht merklich. Sehr augenfällig zeigt dieser einfache Versuch das völlig verschiedene Verhalten der Kupferzink- und der Kupferzinn-Legirungen gegen eine Kupfer haltige Flüssigkeit. Und solche entsteht ja bei der in feuchter Atmosphäre erfolgenden Oxydation der Güsse aus jenen Legirungen. An diese Versuche wurden Beobachtungen mit Legirungen gereiht, die ausser abgestuften Mengen jener zwei Metalle auch aus drei derselben bestanden und auch die in jenen Gussmetallen minder oft enthaltenen Beistoffe, insbesondere Arsenik und Antimon, einschlossen. Das Studium des Einflusses dieser Verunreinigungsstoffe auf die Patinabildung betont der Verfasser als ein zweites Hauptmoment seiner Untersuchung. Die hierfür verwendeten Platten sind wie folgt zusammengesetzt:

Nummer	1	2	3	4	5	6	7
Kupfer .	82,93	92,94	92,41	89,77	88,96	94,17	74,42
Zink . .	17,07	7,51	7,59†	—	—	—	19,03
Zinn . .	—	—	—	10,23	11,04†	5,83	3,55

Bei der Analyse der Plattenmetalle sind Zink und Zinn direkt bestimmt, Kupfer aus dem Reste berechnet worden. Die mit † bezeichneten enthalten etwas Arsenik.

Die Platten wurden in eine sehr verdünnte Kupferchloridlösung gebracht, welche nur einen schwachen Farbenton hatte. Sie verblieben darin während mehrerer Tage und zeigten nun nach dem Abspülen und Abtrocknen folgende, wesentlich verschiedene Farbentöne: Die Platte Nr. 1 zeigte ein tief dunkles Aussehen; dunkel, aber doch weniger intensiv war Nr. 2. Aehnlich erschienen auch Nr. 3 und 7; dies sind die zinkischen Legirungen. Völlig in der Farbe verschieden davon waren die Zinnlegirungen Nr. 4 und 6. Sie waren zart roth von fein zertheiltem Kupfer gefärbt. Etwas dunkler war der Ton der Arsen haltigen Zinn-

legirung Nr. 5, aber doch nicht ausgeprägt abweichend. Das Ergebniss steht also in völligem Einklange mit dem des zuerst angestellten Versuches; die Kupferzinklegirungen schwärzen sich nach Maassgabe ihres Zinkgehaltes, wogegen die Kupferzinnplatten die Metallfarbe behalten, mit Kupfer sich bekleiden. — An diesen Versuch wurde eine Beobachtung angeschlossen, welche ergeben sollte, wie sich die so behandelten Platten an der Luft verhalten, insbesondere was aus den schwarzen Beschlägen der zinkischen Legirungen wird. Nachdem die Platten im Zimmer während mehrerer Wochen frei gelegen hatten, zeigte sich folgendes: Es waren die Zink haltigen Proben Nr. 1, 2 und 7 entschieden nachgedunkelt und deutlich dunkler waren auch die Arsen haltigen Nr. 3 insbesondere Nr. 5 geworden. Die Kupferzinnplatten hatten ihre Farbe nicht merklich verändert. Diese letzten Beobachtungen zeigten schon die für die Patinafrage so wichtige Eigenschaft jenes schwarzen Beschlages, sich trotz seiner Zertheilung an der Luft nicht leicht zu oxydiren; sie lassen die Widerstandsfähigkeit der schwärzenden Substanz und deren besonderes Adhäriren an den Metallflächen vermuthen. Dieser die Zinklegirungen dunkel färbende Stoff entsteht bei der Berührung von Kupferlösungen mit unlegirtem Zink in einem so echten Zustande, dass er sammetschwarz erscheint. Tief schwarze Schriftzeichen lassen sich so hervorrufen und derart beschriebene Zinkstreifen sind als Aufschriften im Freien, z. B. für Pflanzen, benutzt worden. Bracconet (1833) bemerkte die Eigenschaft des Zinkes, bei Berührung mit Kupferlösungen einen schwarzen Beschlag anzunehmen. Diese Substanz ist es, welche durch Oxydationsvorgänge auf der Oberfläche zinkischer Legirungen entsteht und wegen ihrer Widerstandsfähigkeit nicht leicht unter Bildung anderer oxydischer, weniger missfarbiger Schichten vergeht. Ihre merkwürdige Widerstandsfähigkeit bekundet recht augenfällig folgende Erscheinung: Von der sehr dunkel gefärbten, an Zink reichen Löwenkämpfer-Gruppe vor dem Berliner Museum (Kupfer 88,88, Zink 9,72 und Zinn 1,40; vgl. Bibra, S. 196) hat der Regen Theile dieses schwarzen Stoffes abgelöst und auf die Sandsteinquadern des Sockels übertragen. Obschon nun derselbe hier gewiss im Zustande feiner Zertheilung, die Bedingungen für die Oxydation sich also so günstig wie möglich gestalten, so bleibt er doch schwarz. Wo derselbe dagegen, so in den Fugen und der Deckschicht des Sockels, mit Kalk in Berührung kommt, zersetzt er sich und geht in grünliche Oxydverbindungen über. Auf solche Zersetzungsvorgänge ist denn auch die bekannte Erscheinung zurückzuführen, dass Zinkbronzen durch den Koth der Vögel grünliche Flecke bekommen, wo denn freilich noch andere Dinge wie die der Kalk zersetzend einwirken. An der Diana zu München, im Hofgarten auf einem Tempel unweit schöner Baumgruppen aufgestellt, hat der Verfasser vielfach diese Erscheinung beobachtet. — So ist es denn erklärlich, dass das schwarze Kupferzink, wenn es einmal auf den Erzbildern entstanden ist, sich nun darauf auch hartnäckig erhält. Es kann sich oxydiren, kann seine Farbe dabei verändern; allein hierzu

sind günstige, nicht überall vorhandene Bedingungen erforderlich. Zu diesen gehört in erster Linie eine feuchte Atmosphäre, ein sich oft wiederholender und vergehender Niederschlag. Messingtheile, welche von Wasser zeitweilig betropft werden, bekommen oft einen grünen Beschlag und an grösseren so oxydirten Flächen kann man vielfach beobachten, wie diese grünen Partien mit dunkel gefärbten, von der Feuchtigkeit nicht in so günstiger Weise getroffenen, abwechseln. An Springbrunnen, deren Becken und Verzierungstheile aus zinkischen Bronzen bestehen, ist diese Erscheinung sehr oft wahrzunehmen.

Obschon aus den dargelegten Erscheinungen die Art der Entstehung schwarzer Beschläge auf zinkischen Legirungen durch Reaction von Kupferlösungon erhellt, so erschien es doch erwünscht, noch Versuche auszuführen, bei welchen die Bedingungen möglichst zusammenwirkend erfüllt sind, welche bei der Wirkung der Atmosphärilien auf die Kupferzink- und Kupferzinn-Legirungen zur Geltung kommen. Da wirken feuchte Luft und Kohlensäure und zwar während längerer Zeiträume. Um lediglich unter dem Zusammenwirken derselben, indessen bei möglichster Einschränkung der Wirkungsdauer Beobachtungen anzustellen, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt: Es wurden Abschnitte der oben gedachten 7 Platten in Wasser, welches frisch gefälltes kohlensaures Kupfer fein zertheilt enthielt, so gestellt, dass ein schmaler Streifen unbedeckt blieb. In das Wasser wurde von Zeit zu Zeit, um das Oxyd theilweise zu lösen, Kohlensäure eingeleitet. So blieben die Gläser, mit Uhrgläsern leicht bedeckt, während mehrerer Monate stehen, die Platten befanden sich also nun unter Bedingungen, welche mit den atmosphärischen übereinstimmen. Kohlensaures Kupferoxyd reagirt hier statt des salzsauren Oxydes bei der obigen Versuchsweise auf die verschiedenen Metallgemische. Nun zeigte sich, als die Platten nach Monaten herausgenommen und abgespült wurden, eine sehr grosse Verschiedenheit ihrer Färbung. Wiederum waren die zinkischen Platten 1, 2, 3 und 7 dunkel, die Platte 1 fast schwarz geworden. Völlig anders, rein metallfarben, waren die Kupferzinnplatten. Besonders schön war die Platte 6 (5 Proc. Zinn und kein Zink enthaltend); sie besass ein prächtiges Kupferroth und an der Berührungsstelle mit der Luft hatten grüne Oxydbeschläge sich gebildet. Um indessen auch das Verhalten verschieden zusammengesetzter Metalllegirungen direkt zu beobachten und unmittelbar festzustellen, welche Erscheinungen auftreten, wenn diese Gegenstände nun während einer längeren Dauer der Wirkung der Luft und zwar mit der Maassgabe ausgesetzt sind, dass einerseits die sie umgebende Atmosphäre der Patinabildung nicht gerade besonders günstig und andererseits aber so beschaffen ist, wie sie im Gebiete grosser Städte nicht wohl besser angetroffen wird, wurden Versuchsplatten an einer dem Hofe zugekehrten Wand des Abgeordnetenhauses befestigt und daselbst während $2^1/_2$ Jahren unberührt dem Witterungseinflusse überlassen. Diese Platten enthielten:

I	
Kupfer . . .	86,20
Zinn . . .	13,96
	100,16

II	
Kupfer . . .	74,61
Zink . . .	25,04
Blei	0,39
Zinn . . .	0,20
	100,24

Auf der Messingplatte hatte sich eine wesentlich stärkere oxydische eckschicht als auf der Bronzeplatte entwickelt; dieselbe hatte eine efdunkle Färbung, war matt, rauh, an Metall gar nicht erinnernd; sie igte keine Spur eines grünen Tones. Die Bronzeplatte war ungleich ller; ihre dünnere, etwas transparente, dabei entschieden glattere Deckhicht liess einen Schein der Farbe des Metalles durchblicken. Deutch machte sie den Eindruck, dass die Oxydation weniger tief um sich griffen hatte, dass ungleich weniger Metall in Oxyd verwandelt war. ieser die dunkle Färbung begleitende stärkere Grad der Corrosion der essingplatte bekundet einen schnelleren Vergang derselben.

Mit diesen Versuchen stehen nun auch die an öffentlichen Denkälern, sowie an Messing- und Bronzegegenständen gemachten Beobachngen im Einklange. Sehr dunkel gefärbt sind z. B. die in Berlin aufstellten Bildsäulen, deren Zinkgehalt sich stellt: Rossebändiger 5,6, Löwenkämpfer und Brandenburg-Standbild 9,7 bis 8,6, riedrich-Standbild 8,9 Proc. Ihre rauhe, stumpfe Oberflächenhicht bekundet eine kräftige, rasch fortschreitende Oxydation. Schon urze Zeit nach der mühsamen Säuberung ist das Friedrich-Denkmal in erlin wieder schwarz wie früher geworden und das Jahre lang fortgetzte Bestreichen mit Oel hat auf dieses Erzbild keinen Schein einer atina hervorgerufen, hat deren Oberfläche nicht verbessert. Dieser ustand, den viele Standbilder in anderen Städten theilen, ist wegen der rhaltung derselben in so fern ein bedenklicher, als durch die rasche xydbildung viel Metall fortgeführt wird, was den schnellen Vergang einer Umrisse nothwendig zur Folge hat. Dazu kommt das unschöne nsehen solcher Erzgüsse. Da ist denn nicht wohl ein anderes Abhilfsittel erfindlich zu machen als die Anbringung eines möglichst wenig emerkbaren Ueberzuges, welcher nach erfolgter Säuberung von der auhen, stumpfen Oxydschicht nun den Zutritt der Luft abhält. Derelbe hindert dann auch für eine gewisse Zeit die starke Farbenvernderung. — Dem gegenüber zeigen nun die Zinnbronzen bessere Verältnisse, vorausgesetzt, dass sie nicht an Plätzen aufgestellt sind, deren tmosphäre die Patinabildung in Folge eines Gehaltes an Schwefel entltenden Gasen, an Kohlenqualm u. dgl. naturgemäss ausschliesst. So i bezüglich der Berliner Bronzen auf das Geschützrohr vor dem eughause verwiesen, welches in der Nähe des geschwärzten Friedrichandbildes seine schöne grüne Patina behalten hat, obschon es vollndig sich selbst überlassen geblieben ist. Das Standbild des Grossen urfürsten mit der Sklavengruppe ist das zweite Beispiel. Hier sind nd 6 bis 7 Proc. Zinn neben 1,5 Proc. Zink vorhanden. Wie völlig

verschieden ist doch dieses in jeder Beziehung den Stempel des Monumentalen an sich tragende Denkmal gegenüber den erwähnten zinkischen Gebilden beschaffen. Sein Metall ist so widerstandsfähig, dass selbst die feinsten Ciselirungen einen Zeitraum von mehr als $1^1/_2$ Jahrhundert überdauert haben. Die ungünstigen Veränderungen der Färbung sind der Analyse des Ueberzuges gemäss auf die derzeit vorhandenen Schwefel haltenden Nebenbestandtheile der Luft zurückzuführen, welche die dichtere Bebauung, der grosse Verbrauch an fossilen Kohlen, die stärkere Verunreinigung des Flusswassers unausbleiblich zur Folge hat. Ein schützender, abschliessender Ueberzug erschien wohl als das einzige Schutzmittel gegen stärkere Schädigungen in der Folgezeit.

Unter besonders günstigen Umständen kann, wie bei Gebrauchsgegenständen aus Messing, auch bei Bildsäulen, welche reichlich Zink enthalten, der zuerst entstehende schwarze Beschlag zum Theil zu einer grünen, darüber in grösserer oder geringerer Ausdehnung ausgebreiteten Deckschicht sich umbilden. Ein Beispiel dieser Art ist das Standbild des Kurfürsten Johann Wilhelm auf dem Markte zu Düsseldorf (1711 errichtet). Grosse Flächen dieses Denkmals sind mit grüner, leuchtender Patina überkleidet, so das Gesicht, die Brust und die Arme des Reiters, desgleichen der breite Rücken des Pferdes, dessen Kopf und ein Theil des Halses. Dunkle Oxydschichten dagegen bedecken den Rücken des Reiters, theilweise auch den Bauch des Pferdes und an dem wuchtigen, die Sohlplatte berührenden Schweife wechseln grüne und dunkle Schichten vielfach ab. Es hat die grüne Patina augenfällig am schönsten an den vom Regen direkt getroffenen, insbesondere an solchen Stellen sich entwickelt, wo wegen deren Lage und Neigung nasse Niederschläge längere Zeit sich erhalten konnten. Dunkel sind dagegen die geschützt gelegenen Stellen, so die Rückenfläche des Reiters und der Bauch des Pferdes. Diese Patina hat einen etwas helleren, lichteren Farbenton als die des Kurfürsten-Denkmals zu Berlin, deren Colorit an Malachit erinnert. Das Metall ist messinggelb, ziemlich hart und dabei spröde. Die Analyse ergab:

Kupfer	71,74
Zink	25,58
Zinn	2,37
Blei	0,91
	100,60

Die Legirung enthält also eine sehr erhebliche Menge Zink. Trotzdem hat eine so schöne und dabei über so grosse Flächen verbreitete Patina sich entfaltet. Ihr Auftreten ist als überraschend zu bezeichnen und ist der Grund der Erscheinung in dafür besonders günstigen atmosphärischen Umständen zu erblicken. Das Standbild befindet sich nämlich in nur geringer Entfernung vom Ufer des Rheins. Die durch die grosse Wasserfläche bedingte vermehrte Luftfeuchtigkeit des Ufergebietes, die feinen Niederschläge, welche aus den Rheinnebeln entstehen, dürften als die hier namentlich wirksamen Ursachen der Oxydation der schwarzen

Oberflächen anzusehen sein; denn dieselbe ist, wie erwähnt, an denjenigen Stellen wesentlich weniger verändert, welche vor dem Regen geschützter liegen und an denen Feuchtigkeit, ihrer Neigung wegen, nicht haftet. So günstige Umstände walten im Inneren vieler anderer grosser Städte nicht häufig ob. Der lichtere Ton der Patina erklärt sich aus dem Eingehen des Zinkoxydes in dieselbe. — Ein anderes Beispiel ist eine im sicilianischen Garten zu Sanssouci aufgestellte Amazone. Auf der dunklen, entschieden stumpfen, matten Untergrundschicht haben sich und zwar namentlich an der der Wetterrichtung zugekehrten Seite grüne Beschläge gebildet, welche gerade wegen der Entwickelung auf der dunklen, matten Schicht an die Patinirung des Düsseldorfer Standbildes erinnern. Die Legirung hat eine gelbe Farbe, ist ziemlich spröde und enthält:

Kupfer	70,22
Zink	26,40
Zinn	1,97
Blei	1,76
	100,35

Auch hier ist ein grosser Gehalt an Zink vorhanden und wohl nur den in den Gärten herrschenden, im Inneren grosser Städte seltener obwaltenden günstigen Bedingungen ist dieser Erfolg zuzuschreiben.

Man hat schon vor vielen Jahren die Erfahrung gemacht, dass ein geringer Gehalt von Arsen das baldige Schwarzwerden des Neusilbers verursacht, welches mit ungenügend gereinigtem Nickel hergestellt worden ist. Damit steht die in der Kupfergrossindustrie gemachte Wahrnehmung im Einklange, dass auch die unreinen, besonders die Arsen haltigen Kupfersorten an der Luft sich nach einiger Zeit schwärzen. Das C. Heckmann'sche Kupferwerk bezieht beträchtliche Mengen von Rohkupfer aus südamerikanischen Kupferhütten. Obschon die Art des Transportes sowie dessen Dauer nicht wesentlich verschieden sind, so zeigen doch die Kupferblöcke der betreffenden Werke eine erhebliche Abweichung in ihrer Färbung, welche namentlich dann sehr augenfällig hervortritt, wenn diese Blöcke unweit von einander zu Haufen aufgestapelt sind. Die Färbung dieser Massen wechselt vom Braunschwarz, welches Kupfer gar nicht mehr vermuthen lässt, bis zum lichten Braun, an welchem dann grünliche Anflüge sich zu zeigen pflegen. Nun hat bei der Verarbeitung dieser verschiedenen Posten die Erfahrung, gestützt auf sorgfältige Analysen, gelehrt, dass mit der mehr oder weniger ausgesprochenen Neigung, sich zu schwärzen, der Grad ihrer Verunreinigung, insbesondere ihr Gehalt an Arsenik, Hand in Hand geht. Bei der Raffination des Kupfers können leicht geringe Reste von Arsen darin verbleiben; dann haben bekanntermaassen die Kupfer geringere Festigkeit und schwärzen sich an der Luft. So erklärt sich auch die an Kupferbedachungen oft zu machende Beobachtung, dass innerhalb grösserer, schön patinirter Kupferflächen dunkle Stellen oder grössere derartige Partien auftreten, welche mit den Kanten der Tafeln abgrenzen. Die

auf Kupferflächen auftretende tief schwarze Masse ist hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber den Atmosphärilien dem obigen schwarzen Kupferzinkkörper an die Seite zu stellen. Die dunkle Färbung erhält sich; die schwarze Masse erfordert zu ihrer Oxydation sehr günstige Bedingungen, so die Zukehr zur Wetterseite. Auflösungen von Arsenigsäure und Arsensäure dienen bekanntlich seit langer Zeit als Mittel zum Färben von Bronzen und anderen Metallen. Der entstehende dunkle bezieh. schwarze Beschlag ist zweifellos nahe verwandt mit jener schwarzen Substanz. Das unreine Kupfer überträgt sein Verhalten auf die damit hergestellten Legirungen. Die oben mitgetheilten Versuche an kleineren und grösseren Platten, welche auch der Luft direkt ausgesetzt wurden, bekunden dies. Die mit Arsen verunreinigten Kupferzinnlegirungen nehmen beim Bestreichen mit obiger Kupferlösung eine dunkle, selbst schwarze Farbe an, welche an der Luft nicht verschwindet. Für den Guss der im Freien aufzustellenden Bildsäule sollten daher nur reine, namentlich auf die Abwesenheit des Arsens sorgfältig geprüfte Kupfer- und Zinnsorten verwendet werden.

In den Kupfersorten befindet sich als Nebenbestandtheil öfter etwas Antimon. Vielfach enthalten es ältere Güsse, theils absichtlich, theils zufällig beigemischt. Wiederkehrend und nicht ganz unerheblich tritt es in den egyptischen Bronzen auf; in Erzgebilden wesentlich späterer Zeit, so auch im Metalle des Kurfürsten-Standbildes, hat es sich nachweisen lassen. Es scheint weniger ungünstig als das Arsen zu wirken. Antimonlösungen färben Metalle braun und werden seit vielen Jahren zum Brüniren benutzt. Antimon haltige Kupferzinklegirungen werden durch Bestreichung mit verdünnter Kupferlösung ähnlich wie die Arsen haltigen, nur mehr ins Braune ziehend, gefärbt und es hat die bei einem geringen Antimongehalte eintretende Färbung Aehnlichkeit mit dem gelbbräunlichen Ton mancher antiker Bronzen.

Den Bronzegüssen der Bildsäulen ähnliche Legirungen dienen nun aber für so viele Haushaltungs- und industrielle Zwecke, bei denen die mehr oder weniger leicht erfolgende Schwärzung und Corrosion täglich ins Auge fällt. Bezüglich dieses oben bereits mehrfach erwähnten, so verschiedenen Verhaltens von Messing und Bronze sei bemerkt, dass die Schwärzung der Messinggeräthe, die leicht eintretende Verfärbung der Blechtafeln in den Metall haltigen Beizen auf der Bildung des schwarzen Kupferzinkkörpers sowie auch in dem Arsen haltigen Beschlage beruht, der so leicht sich bildet und so schwer vergeht. Die stärkere Oxydationsneigung des Zinkes bedingt den schnelleren Vergang gegenüber der diesem Uebelstande ungleich weniger unterworfenen Zinnbronze, welche man in vielen technischen Fällen, wo stärkere chemische oder mechanische Angriffe zu bestehen sind, statt des vergänglicheren Messinges verwendet. Das sogenannte Patiniren kleiner, meistens als Zierrath dienender Gegenstände aus messingartigen Legirungen erfolgt bekanntlich durch Bestreichen mit oxydirenden Mitteln (Salmiak, Kleesalz u. dgl.), denen man Grünspan beizumischen pflegt. Die auf diese Weise rasch

hervorgerufene Oxydhaut kann Aehnlichkeit in der Farbe mit der höchst langsam gebildeten Patina, aber nicht deren Dichtigkeit erlangen, wo dann Lacke u. dgl. nachhelfen müssen. Dieser immerhin günstige Erfolg legte den Gedanken nahe, jenen Process auch bei im Freien aufgestellten, an der Luft sich schwärzenden Erzbildern zur Anwendung zu bringen. So geschah es vor einer längeren Reihe von Jahren mit der Seidlitz-Bildsäule auf dem Ziethenplatze in Berlin. Dabei zeigte sich nun aber, dass die künstlich grün hergestellten Flächen alsbald wieder in den dunklen, missfarbigen Ton verfielen, weshalb jene Statue, wie die in ihrer Nähe aufgestellten, seiner Zeit gründlich gesäubert worden ist. Dieser entschieden ungünstige Erfolg findet seine Erklärung in der oben geschilderten Reaction von Kupferlösungen auf zinkische Legirungen. Es bringt nämlich die atmosphärische Feuchtigkeit bei Mitwirkung der Kohlensäure Theile der entstandenen bezieh. aufgetragenen, lockeren Oxydschicht in Lösung, welche nun schwärzend auf das zinkische Untermetall wirken. Die Bildung dieser neuen dunklen Schicht wirkt nun auf eine Lockerung der künstlichen Patinaschicht vom unterliegenden Metalle hin und so vergeht sie schnell, wie es jenes Beispiel unzweifelhaft gemacht hat. Bei Gegenständen, welche nicht der Feuchtigkeit wie frei aufgestellte Statuen ausgesetzt sind, so bei im Zimmer aufbewahrten Kunst- und Nippesartikeln, pflegt eine künstliche Patinaschicht länger unverändert sich zu erhalten.

Der Eindruck, den grössere Erzgebilde, wie sie mit rein metallischer, mehr oder minder glänzender Oberfläche aus den Werkstätten der Künstler hervorgehen, machen, gilt allgemein als weniger angenehm wie die Wirkung solcher Bildsäulen, bei welchen die grelle, man sagt wohl harte Metallfarbe durch einen zarten Beschlag abgemindert ist. Ein solcher Hauch verhindert zugleich die Entstehung der Glanzlichter, über welche die ungetheilte Ansicht herrscht, dass sie das Relief nicht entsprechend zur Erscheinung kommen lassen, auch den Gesammteindruck stören. Verstärkt sich nun die Deckschicht derart, dass sie wesentlich auf den Ton des Metalles wirkt, so können die beiden Fälle eintreten, dass dieser Beschlag entweder zu einer glatten, metallfarbigen Schicht sich ausbildet, welche den eigenartigen Glanz mancher oxydischer Minerale — z. B. Zinnstein, Eisenglanz, auch Rothkupfererz — besitzt, oder es entsteht eine rauhe glanzlose, dabei stärkere Schicht, welche keine Spur metallischen Lüsters, wie z. B. mulmiges Zinkerz, zeigt und das unterliegende Metall völlig verschleiert. Das Auftreten letzterer Schicht kündigt zugleich einen schnelleren Vergang des Metalles an, indem der Oxydationsprocess ungleich rascher hier als im ersten Falle fortschreitet. Wenn nun zu dem erst erwähnten, langsam sich entwickelnden Processe der Oxydation die Reaction der atmosphärischen Kohlensäure sich gesellt, so bildet sich der dichte, glänzende, in dünnen Schichten durchschimmernde, smaragdgrüne Ueberzug, welcher dem Malachit um so ähnlicher ist, je langsamer er entstand. Er verleiht dem Erzgebilde einen besonders edlen Charakter. Der rauhe, missfarbige Ueberzug der anderen

Legirungen kann unter Umständen gleichfalls einen grünen Ton annehmen. Er behält aber dabei den erdigen, stumpfen Charakter mehr oder weniger bei und es ähnelt das meistens nur auf einzelnen, der Witterung besonders ausgesetzten Stellen entstandene hellere, auch mattere Grün häufig einer künstlich aufgebrachten Farbschicht. — Der zuerst geschilderte Vorgang führt im Allgemeinen die langsam fortschreitenden Entwickelungsstadien des Oxydationsprocesses von Kupfer vor Augen. Zuerst entstehen zarte Beschläge von röthlichem Kupferoxydul, welche die Metallfarbe durchschimmern lassen; später verstärken sie sich zu einer nicht mehr transparenten Schicht und aus dieser entsteht der malachitgrüne Beschlag als letztes Stadium. Derselbe ist dem Mineral in Dichte und Glanz um so ähnlicher, je langsamer der Bildungsprocess verlief. Auf diesen Vorgang können nun die Legirungsmetalle des Kupfers, auch Verunreinigungen, einerseits günstig, andererseits ungünstig einwirken. Das weiche unlegirte Kupfer oxydirt sich, wie dies tägliche Erfahrungen erweisen, verhältnissmässig leicht und wesentlich beschleunigt die poröse Beschaffenheit der Oberflächenschicht diesen Vorgang. Dann aber besitzen die oft sehr schön gefärbten grünen Beschläge nur wenig Zusammenhang und haften schwach an der Metallfläche. Durch einen Zusatz von Zinn wird das Kupfer wesentlich härter und es wird zugleich dessen Oxydationsneigung abgemindert, der Oxydationsprocess verlangsamt, bei dem die Oxyde des Zinnes der Entwickelung einer dichten, unter Umständen glänzenden Oxydschicht kein Hinderniss entgegenstellen. So vollzieht sich denn an der Zinnbronze bei einer sehr langsam fortschreitenden Oxydation die Bildung der glatten, glänzenden Oberflächenschichten, deren Farbenton mit durchschimmerndem Hellbraun beginnt und zum satten Smaragdgrün schliesslich sich steigert.

Anders wirkt das Zink. Obschon es das Kupfer gleichfalls härtet und verdichtet, so vermindert es nicht wie das Zinn dessen Neigung zur Oxydation; im Gegentheil verstärkt und beschleunigt es dieselbe, bedingt eine ungleich vermehrte Absonderung von Oxydhäuten und führt damit den schnelleren Vergang zarterer Conturen herbei. Diese rasch entstandenen Häute sind stumpf, matt und überdies missfarbig in Folge der Bildung eines schwarzen Körpers, welcher bei der Reaction von Kupferlösungen auf Zink entsteht. Dieser schwarze Körper ist schwer weiter oxydirbar; er erhält sich auf den Metallflächen und kann sich unter günstigen Umständen, zu denen besonders feuchte Luft gehört, mit einer grünen Deckschicht überkleiden, welche indessen meistens eine nicht so gesättigt grüne Farbe zeigt, nicht so glatt, so glänzend ist als die malachitische Oberflächenschicht edler Zinnbronzen. Die zuerst geschilderte Entwickelung der glatten glänzenden, vom durchschimmernden Hellbraun bis zum satten Malachitgrün sich stufenden Schichten ist der Wunsch der Künstler und entspricht allen technischen Anforderungen. Sie vollzieht sich sehr langsam von selbst und ohne künstliche Mitwirkung an Gegenständen aus Zinnbronze, welche in einer Atmosphäre sich befinden, die von schwärzend wirkenden gasförmigen Beistoffen

selbstredend frei sein muss. — Analysen der Bronzestandbilder in den Gärten bei Sanssouci ergaben nun folgende Zusammensetzungen:

	Schäfer	Bachus	Germanikus	Minerva	Amazone
Kupfer	88,58	89,34	89,78	87,90	70,22
Zinn	9,14	7,50	6,16	8,44	1,97
Zink	1,28	1,64	2,35	3,35	26,40
Blei	0,84	1,21	1,33	0,56	1,76
Eisen	—	0,18	—	} 0,26	—
Nickel	—	—	0,27		—
	99,84	99,87	99,89	100,51	100,35

Von diesen Bronzen enthält die des Schäfer das Minimum von Zink, das Maximum an Zinn. Ihr ist das Metall des Bachus nahe verwandt, obschon das Zink einen etwas grösseren, das Zinn einen merklich kleineren Betrag ausmacht. Der Zinkgehalt des Germanikus stellt sich höher, der Zinngehalt niedriger und bei der Minerva erreicht der Zinkgehalt nahe 3,5 Proc. Die Bronze, auf welcher die Patina am schönsten sich entfaltet hat, ist der Schäfer nach Thorwaldsen. Nahe steht ihr an Glanz und Farbenton der Bachus; dunkler schon ist der Germanikus und die Patina an der Minerva-Bronze hat entschieden nicht diesen edlen Charakter, diesen Glanz, dieses Lüster. Die Unterschiede sind fein, aber genügend ausgeprägt. Dem Metallgemische der Minerva ähnliche Legirungen verwendet die Kaiserliche Kunsterzgiesserei in Wien, nämlich 90 Th. Kupfer, 10 Th. Bankazinn, 3 Th. Zink. Das aus dieser Anstalt u. a. hervorgegangene Kolossdenkmal des Fürsten Schwarzenberg in Wien hat eine glatte Oberflächenschicht, auf welcher, namentlich in der Richtung zur Wetterseite, dunkelgrüne Farbentöne sich entwickeln.

Die schwarzen Schichten der Denkmäler schliessen auch Russtheile neben sich weiss brennendem Mineralstaub in ansehnlichen Mengen ein, machen diese Schichten dichter und dadurch schwer oxydirbar. Der Gehalt davon wurde in dem schwarzen Ueberzuge der Rossebändiger-Gruppe sowie der Victoria (auf der hohen Säule am Belle-Alliance-Platze) bei Gelegenheit der Schwefelbestimmung ermittelt, indem die Masse mit Königwasser gekocht und der Rückstand auf ein tarirtes Filter gebracht wurde. Derselbe betrug bei der Rossebändiger-Gruppe 8,45 Proc.; davon waren verbrennliche Theile, Russ u. dgl. 0,80 Proc., so dass also 7,65 Proc. Mineralstaub sich ergeben. Der im Filtrate durch Baryt ermittelte Schwefelgehalt betrug 4,18 Proc. Bei der Victoria-Bildsäule erreichte der schwarze, unlösliche Rückstand 17,20 Proc.; davon waren verbrennlich 2,86 Proc. Der Schwefelgehalt war 4,16 Proc. Dieser schwarze Staub haftet weniger fest an den glatteren Flächen guter Zinnbronze und geht deshalb auch nicht in dem Maasse in deren Oxydhaut über. Es liess dies z. B. das grün patinirte

Geschützrohr erkennen, welches während einer langen Reihe von Jahren in der Nähe einer der belebtesten Strassen Berlins aufgestellt war.

Die reinen Zinnbronzen, welche aus guten, namentlich von Arsen freien Materialien geschmolzen sind und ihrer Zusammensetzung nach jener der erwähnten bewährten Denkmäler und Bildsäulen entsprechen, bieten die meiste Aussicht, im Laufe der Zeit mit oxydischen Schichten sich zu bekleiden, welche bei langsamer Entstehung dicht, deshalb glatt, dabei von klarer Farbe und so weit transparent sind, dass sie bis zum Uebergange in grüne Carbonate die edle Legirung durchschimmern lassen. Neben dieser gefälligen Oberflächenbeschaffenheit bieten sie zugleich auch die Gewähr für die Erhaltung fein begrenzter Theile, denn das Zinn verlangsamt den Oxydationsprocess. Dazu trägt der Umstand bei, dass an den glatten Flächen der Staub weniger fest haftet und schon der Regen ihn genügend beseitigt, wenn nicht besonders ungünstige, durch Rauchniederschläge u. dgl. bedingte Umstände ins Spiel treten. Die Entwickelung grüner Oxydschichten erfolgt bei Ausschluss widriger Verhältnisse zuerst an den der Wetterseite direkt zugekehrten Theilen; ihre Dichte, ihr malachitartiger Glanz geht mit dem langsamen Bildungsprocesse Hand in Hand. Die Porosität der Oberflächenschicht beschleunigt zu Ungunsten der Dichte und Widerstandsfähigkeit der Patinaschichten den Oxydationsvorgang. Kunstgerecht hergestellte Güsse sind mit diesem Mangel nicht behaftet; durch kräftiges Hämmern wird er abgemindert. — Dem gegenüber tritt nun bei den zinkischen Legirungen der Messingcharakter und zwar um so ausgeprägter zur Erscheinung, je grösser der Zinkgehalt ist. Rauhheit der Oberfläche, schnellerer Vergang der zarteren Theile sind die natürliche Folge des durch das Zink beschleunigten Oxydationsprocesses. Ein ungefällig dunkler Farbenton, herbeigeführt durch den schwarzen Zinkkupferkörper, gesellt sich zu diesen Unzuträglichkeiten. Nur unter besonders günstigen, vorstehend näher dargelegten Umständen verwandelt sich dieser schwarze Beschlag in eine grüne Schicht. Die Rauch- und Staubniederschläge aus der Atmosphäre dicht bewohnter, Industrie reicher Städte haften stark auf diesen rauhen Schichten, vermehren ihr Volumen und erschweren die zur Umbildung in grüne Oxydmassen nothwendige Luftwirkung. Solch ein Zustand regt zum Reinigen, zum Putzen der Statuen an, was bei öfterer Wiederholung naturgemäss den Vergang befördert.

Bei der Herstellung monumentaler Erzgebilde müssen solchen Unzuträglichkeiten gegenüber nicht Rücksichten des bequemeren Giessens und leichteren Ciselirens zur Geltung kommen. Es können, wie vorstehende Analysen erweisen, vollendete Erzgüsse auch ohne Zusatz erheblicher Mengen Zink hergestellt werden, welches sich, sowie auch die anderen Nebenmetalle, in schön patinirten Geschützröhren nur in sehr unbedeutenden Mengen vorfindet. Bei der städtischen Atmosphäre, wo Rauchgase u. dgl. dem normalen Verlaufe der Oxydation hindernd in den Weg treten, ist es gewiss dringend geboten, jeden Umstand auszu-

schliessen, welcher auf die Bildung von Dingen, wie der schwarze Zinkkupferkörper und die dunklen Arsenbeschläge hinwirken. Die Praktiker mögen wegen Erleichterung des Giessens und Ciselirens ungern von dem Zinke lassen, und wie hartnäckig daran festgehalten wird, geht wohl aus der Aeusserung eines Kunstgiessers hervor: Man habe Legirungen so zu gestalten, dass sie verschiedenen Zwecken (leichtes Giessen, gutes Ciseliren u. dgl.) genügen; die grüne Farbe dürfe nicht das alleinige Ziel sein. — Die Conservirung, Säuberung der Denkmäler betreffend, so haben Güsse aus guten Kupferzinnlegirungen, sowie Gebilde aus Kupfer das Bedürfniss nach einer künstlichen Verbesserung des spontan sich entwickelnden Zustandes wohl nur bei entschieden ungünstigen atmosphärischen Verhältnissen fühlbar gemacht. Unberührt bleiben die schön patinirten kupfernen Dächer und der Siegeswagen auf dem Brandenburger Thore in Berlin. Ohne Zuthun entwickeln sich die zartesten oxydischen Schichten auf im Freien liegenden Geschützröhren; ohne sogenannte Pflege entfaltete sich die Patina auf dem Kurfürsten-Denkmale zu Berlin, sowie an dem fast unzugänglich aufgestellten Germanikusstandbilde in Potsdam. Veränderte Luftverhältnisse, welche den Vergang der Patina auf dem Kurfürsten-Denkmale befürchten liessen, machten in neuerer Zeit ein schützendes Einschreiten, die Anbringung einer kaum sichtbaren Ueberzugsschicht nöthig, welche einen Schutz gegen die unreine Atmosphäre gewährt.

Anders verhält es sich mit der Zink enthaltenden Bronze. Die Verbesserung der meistens bald sich einstellenden ungünstigen Oberflächenbeschaffenheit ist das noch immer nicht erreichte Ziel verschiedenartiger Versuche. Wie oben mehrfach erwähnt, so wird namentlich bei den in grossen Städten meistens obwaltenden atmosphärischen Verhältnissen die frische oder gereinigte Metallfläche alsbald wieder schwarz und nun können Decennien vergehen, ohne dass eine günstige Veränderung eintritt; dies beweisen viele Beispiele, so die Gruppen der Löwenkämpfer, die Rossebändiger in Berlin. Die Bemerkung, dass Stellen selbst an völlig schwarz gewordenen Erzbildern (z. B. Löwenkämpfer-Gruppe), welche von der Hand der Vorübergehenden erreicht und öfter berührt werden, glätter geworden sind, veranlasste zu Versuchen, den Zustand durch öfteres Abreiben, Abspülen zu verbessern. Unzweifelhaft sehen die frisch gesäuberten Statuen besser aus, aber die durch die Bildung des schwarzen, rauhen Zinkkupferkörpers bedingte Ursache des Uebelstandes wird dadurch nicht beseitigt. Wie erwähnt, so hat das künstliche Patiniren nach den in Berlin an der Seidlitz-Statue gemachten Erfahrungen die Erhaltungsfrage ihrer Lösung nicht näher geführt und auch das Jahre lang fortgesetzte Einölen hat den Zustand der Berliner Denkmäler nicht verbessert. In Aachen hat man eine Behandlung einer Statue mit Essig und Oel ausgeführt (vgl. S. 184), was die Bildung von Grünspan bewirkt hat. Dieser Grünspan hat indessen eigener Beobachtung nach einer dunklen, schmutzigen Oxydschicht Platz gemacht. — Um der schnellen Oxydation der Zinkbronzen entgegen zu wirken und

zugleich die rasch sich vollziehende Farbenveränderung der Denkmäler einzuschränken, hat man die Statuen mit einer vor der Lufteinwirkung sie möglichst schützenden, von Zeit zu Zeit zu erneuernden Ueberzugsschicht versehen, nachdem man sie mit Kalilauge vom Schmutz und den rauhen, stumpfen Oxydschichten befreit hat. Das so behandelte Blücher-Denkmal in Berlin, welches früher so pechschwarz war wie das des Grossen Friedrich, hat nun seit mehreren Jahren den braungelben, metallfarbigen Ton bewahrt. Bei dieser Sachlage erscheint es angezeigt, gegen die Uebelstände sich von Haus aus möglichst zu verwahren und die Erzbilder nicht aus den leider so sehr vielfach angewendeten zinkischen Legirungen herzustellen, welche wegen der durch das Zink herbeigeführten raschen Oxydation, durch Bildung starker Deckschichten, dem schnelleren Vergange unterliegen und in Folge der sie überlagernden rauhen Oxydmassen, mit denen schwarze Russ- und Staubtheilchen in innige Verbindung treten, bald ein sehr missfarbiges Ansehen zu gewinnen pflegen. Die immerhin wenig zahlreichen, auf besonders günstige Verhältnisse zurückzuführenden Ausnahmefälle bilden ein eben so wenig durchschlagendes, die Anwendung der zinkischen Legirungen rechtfertigendes Motiv als die gelegentlich ausgesprochene Meinung, dass in späteren Zeiten unsere schwarzen Statuen auch wohl grün werden könnten. — Es sei an dieser Stelle nochmals zur Vorsicht bei der Auswahl der Materialien gemahnt, namentlich auf die Nachtheile des Arsenikgehaltes verwiesen. — Schliesslich sei bemerkt, dass das in Berlin vor etwa $1^1/_2$ Jahren errichtete, dem Brandenburg-Denkmale gegenüber aufgestellte Wrangelstandbild aus einer Zinnbronze besteht, dass bis jetzt klare, gelbbräunliche Oxydhäute und zwar während eines Zeitraumes entstanden sind, in welchem das zinkische Brandenburg-Denkmal schon stark sich geschwärzt hatte. Hier bietet sich Gelegenheit zu vergleichenden Beobachtungen an Statuen verschiedener Zusammensetzung, welche dem Einflusse der städtischen Luft unterliegen; die erwähnten Statuen zu Potsdam sind von der reinen Luft dieser herrlichen Gärten umgeben.

Um Eisen zu galvanisiren, wird dasselbe nach J. Elmore in London (D. R. P. Nr. 17 406) mit verdünnter Säure gereinigt, gespült, in eine Zinksalzlösung gebracht und mittels einer dynamo-elektrischen Maschine Zink auf dem Eisen galvanisch niedergeschlagen. Um der Zinkoberfläche Metallglanz zu verleihen, führt man den galvanisirten Gegenstand rasch über ein Feuer hinweg oder bringt ihn in eine Kammer, deren Temperatur eben hinreicht, das Zink zu schmelzen.

Um Metallgewebe galvanisch mit Nickel, Kupfer oder Silber zu überziehen, wird es nach J. Lang in Schlettstadt, Elsass (*D. R. P. Nr. 15 768) zu einem endlosen Bande zusammengenäht und dieses Band durch zwei Walzen straff ausgespannt, welche mit einer die Elektricität nicht leitenden Masse überzogen sind. Die Lagerung der Walzen in dem sie tragenden Rahmen ist ebenfalls isolirt, wie auch dieser gegen die eine Elektrode, welche aus einer parallel zum

ausgespannten Metalltuch befestigten Platte besteht. Als zweite Elektrode dient eine die ganze Gewebebreite berührende Metallwalze, welche sich beim Drehen der beiden Spannwalzen in dem Rahmen mit bewegt. Durch Niederlassen des Rahmens senkt man nun sowohl das Metallgewebe, als auch Walzen und Elektrode in eine elektrolytische Flüssigkeit und lässt die Walzen langsam drehen. Der elektrische Strom wirkt nun auf die Flüssigkeit so lange ein, bis die Vernickelung des Metallgewebes erfolgt ist. Man unterbricht dann den Strom, hebt den Rahmen hoch und entfernt das Gewebe.

Die bereits mehrfach erwähnte Verkupferung von Eisen und Stahl mit alkalisch-organischen Kupferlösungen nach F. Weil wird nach dessen neueren Mittheilungen [1]) in der Weise ausgeführt, dass man die Eisengegenstände in die Kupferlösung eintaucht und mit Zinkdraht verbindet, oder dass man mit Natronlauge gefüllte Thonzellen in die Lösung hängt und die zu verkupfernden Gegenstände mit einer in die Natronlauge eintauchenden Zinkplatte durch einen Kupferdraht verbindet. Ist die Natronlauge mit Zinkoxyd gesättigt, so scheidet man dieses mit Schwefelnatrium aus, um die regenerirte Natronlauge auf's Neue verwenden zu können. Der Kupfergehalt der Lösung wird mittels Zinnchlorür titrirt (vgl. J. 1866. 33; 1870. 120).

Mignon und Rouart [2]) heben hervor, dass entgegen den Angaben Weil's in Val d'Osne eine saure Lösung einer organischsauren Kupferalkaliverbindung zum Verkupfern verwendet werde.

Elektrolytische Fällung von Metallen. Um auf galvanischem Wege feste und politurfähige Metalle oder metallische Ueberzüge zu erhalten, führt A. Classen in Aachen (D. R. P. Nr. 17 864) die Metalllösung mit neutralem Kaliumoxalat in Kaliumdoppelsalz über, fügt einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzu, versetzt mit etwas Natriumcarbonat und schlägt das Metall nieder, indem man den zu überziehenden Gegenstand mit dem Zinkpol einer Batterie verbindet und in das Bad eintaucht, den anderen Pol der Batterie aber mit einem Platinblech verbindet.

Verfahren zur Herstellung einer Zinnlösung zur galvanischen Verzinnung von Metallen. A. Cox in Bristol (D. R. P. Nr. 16 258) fällt eine concentrirte Lösung von Chlorzinn des Handels mit phosphorsaurem Natrium, löst den abgewaschenen Niederschlag in Natronlauge, versetzt die Lösung mit 5 Proc. Ammoniakflüssigkeit und verdünnt mit Wasser. Die Flüssigkeit soll namentlich zum galvanischen Verzinnen von Blei dienen.

Verzierung metallischer Gegenstände. Nach C. Krebs in Barmen (D. R. P. Nr. 17 824) wird das Muster in Stein gravirt, durch Umdruck die Zeichnung auf einen zweiten Stein übertragen, von diesem das Muster unter der Presse auf eine Messingplatte gebracht, welche

1) Compt. rend. 93 S. 1018 und 107[illegible]
2) Compt. rend. 94 S. 63.

dann in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge gehängt und mit einem galvanischen Element verbunden wird. Der positive Pol wird durch Leitungsdrähte mit den vier Ecken der Platte in Verbindung gesetzt, auf welcher irisirende Farben hervorgebracht werden sollen, während der mit dem negativen Pol verbundene Draht in die Mitte der Lösung, der Messingplatte gegenüber, eingeführt wird, worauf die Irisirung in 10 bis 40 Sekunden vollendet ist.

Verfahren zum Ueberziehen von Stahl und anderen Metallen mit einer schwer oxydirbaren Legirung. Nach P. de Villiers in St. Leonards-on-Sea, England (D. R. P. Nr. 16 348) wird der zu überziehende Gegenstand mit einer schwachen Säure, dann mit Wasser abgewaschen und bei 80° getrocknet. Nun wird er in eine flüssige Legirung aus 90 Th. Zinn, 9 Th. Blei und 1 Th. Silber getaucht, in kaltem Wasser gekühlt und polirt. Um die Oberfläche noch widerstandsfähiger gegen Säuren zu machen, wird sie mit einem Amalgam aus 60 Th. Quecksilber, 39 Th. Zinn und 1 Th. Silber überzogen und kann schliesslich noch galvanisch versilbert oder vergoldet werden (vgl. J. 1881. 134).

Den gegenwärtigen Stand der Galvanoplastik bespricht H. Bouilhet[1]). Die decorativen Wirkungen, welche man in der Galvanoplastik[2]) durch Ueberzüge mit grünem oder rothem Golde erzielen kann, werden erhalten, wenn man dem Goldbade Silber, bez. Kupfer beimischt. Dabei ist es sehr schwierig, die Zusammensetzung dieser Bäder so zu bestimmen, dass man einen Ueberzug von der gewünschten Farbe mit Sicherheit erwarten darf. Durch ein gewöhnliches braunes Goldbad, welches auf 1 Liter 5 bis 6 Grm. Gold enthält, lässt man einen elektrischen Strom hindurchgehen, wobei man als positive Elektrode eine Platte aus reinem Silber anwendet. Sobald das am negativen Pole sich niederschlagende Metall die gewünschte grüne Farbe angenommen hat, wird der Strom unterbrochen, die Silberelektrode wird durch eine solche aus grünem Golde ersetzt und nun kann das Bad weiter zum Vergolden angewendet werden. Um rothes Gold als Niederschlag zu erhalten, verfährt man in ganz gleicher Weise, mit dem Unterschiede, dass man an Stelle des Silbers Kupfer anwendet. Untersucht man die

---

1) La lumière électr. 6 S. 115; Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. 203.

2) Den Silberwaaren ist eine Conkurrenz in den galvanisch versilberten Fabrikaten erwachsen, deren Grundkörper aus Argentan besteht, eine Legirung von Kupfer, Zink und Nickel, welche auf eine Preisausschreibung von Seite des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen 1824 von Henninger in Berlin und Geitner in Schneeberg in Sachsen dargestellt wurde. In Wien wurden diese Fabrikate als Pakfong und Alpaka, in Paris als Maillechort und Alfénide in den Handel gebracht. Galvanisch versilbert heisst Argentan China- und Perusilber. Auch das Plattiren von Kupferblech mit Silber oder Gold, welches Th. Bolsover in England einführte und Rosthorn um 1765 nach Wien brachte, muss erwähnt werden. Die alte Art der Feuervergoldung ist fast gänzlich der galvanischen gewichen, welches Verfahren de la Rive in Genf 1840 veröffentlichte und alsbald fast alle Werkstätten einführten. (Nürnberger Ausstellungscatalog S. 207.)

Zusammensetzung der so erhaltenen Bäder und der Niederschläge, so findet man das überraschende Ergebniss, dass das Verhältniss der Bestandtheile in dem Bade das umgekehrte von dem der Bestandtheile im Niederschlage ist. So ist das grüne Stangengold aus $^2/_3$ Gold und $^1/_3$ Silber zusammengesetzt und das Bad, woraus es niedergeschlagen wird, aus $^1/_3$ Gold und $^2/_3$ Silber.

Bouilhet gibt weiter ein Verfahren zur Herstellung eines theilweise galvanischen Ueberzuges bei einem metallischen Gegenstand an. Die Zeichnung, welche schliesslich in Silber oder Gold ausgeführt sein soll, wird mit Bleiweiss aufgetragen. Darauf überzieht man den übrigen Theil der Oberfläche mit einem Firniss, welcher weder in Säuren noch in Alkalien angegriffen wird, und bringt das Ganze so vorbereitet in ein Bad von sehr verdünnter Salpetersäure, und zwar als positiven Pol einer Batterie, deren Strom durch das Bad geleitet wird. Dadurch wird das Bleisalz aufgelöst und das Metall an diesen Stellen angegriffen. Ist die Einwirkung der Säure genügend vorgeschritten, so hebt man den Gegenstand heraus, spült ihn ab und bringt ihn sogleich als negative Elektrode in ein sehr schwaches galvanisches Silber-, bez. Goldbad. Dort bildet sich nun ein Niederschlag des betreffenden Edelmetalls, der in den durch Einwirkung der Säure entstandenen Vertiefungen sehr fest haftet. Sind diese Vertiefungen ausgefüllt, so wird das Verfahren unterbrochen, der Firniss entfernt und der Gegenstand einem Poliren mit der Hand unterworfen, welches zum Zweck hat, den meist etwas erhabenen Niederschlag mit der Oberfläche des Gegenstandes abzugleichen. Soll ein Gegenstand in mehrmaliger Wiederholung ausgeführt werden, so benutzt man diese Methode zur Herstellung eines Modells und stellt dann mit Hilfe der galvanoplastischen Methoden den Gegenstand mit den vertieften Zeichnungen her. Das Decoriren geschieht in der oben beschriebenen Weise. — Zur Nachbildung von erhabenen Gegenständen auf galvanischem Wege hat im Jahre 1858 Lenoir ein Verfahren angegeben, welches darin bestand, als negative Elektrode das leitend gemachte Innere eines Abgusses des nachzubildenden Gegenstandes, als positive ein Netzwerk von Platindraht anzuwenden, das sich möglichst der Form der negativen Elektrode anschliesst und dieser in allen Punkten sehr nahe ist. Dieses Verfahren hat sich jedoch nicht bewährt, einestheils wegen der Schwierigkeit des Herstellens der positiven Elektrode, anderntheils auch, weil es erfordert, den ein verhältnissmässig grosses Capital darstellenden Platindraht für längere Zeit ruhig liegen zu lassen, zum Niederschlagen von 1 Kilogrm. Kupfer für 96 bis 112 Mark Platindraht auf einen Monat. In der Christofle'schen Fabrik ist deshalb dieses Verfahren durch ein von G. Planté vorgeschlagenes ersetzt worden. Bei diesem tritt an Stelle des Platinnetzes eine Bleielektrode, welche man viel leichter in eine der negativen Elektrode sich möglichst anschmiegende Form bringen kann. Dieselbe wird mit [illegible] versehen, um der Flüssigkeit freie Bewegung zu gestatten [illegible] bedeckt sich sehr bald mit einer leichten Ox[illegible] wir[illegible] einer Sauerstoff-

entwickelung und nicht weiter angegriffen. Diese Sauerstoffentwickelung ist für die Regelmässigkeit der Erneuerung der Flüssigkeit, die sich ja mit der Zeit erschöpft, von grosser Wichtigkeit.

Die Vernickelung und galvanoplastische Nachbildung von Gegenständen in Nickel erfolgt in ammoniakalischen Bädern, über deren zweckmässige Zusammensetzung viel gestritten worden ist. Bouilhet bezeichnet als Hauptbedingung für das schöne Aussehen und die gute Haltbarkeit des Ueberzuges, dass die Bäder neutrale oder doch nahezu neutrale sind und auch während der Operation neutral erhalten werden. Sonst wird der Ueberzug grau und brüchig. Die Gegenwart von Kali oder Natron in einem neutralen ammoniakalischen Bade stört keineswegs, doch ist das beste Nickelbad ein neutrales doppelschwefelsaures Ammoniakbad. Bouilhet schreibt die Ausdehnung, welche die Vernickelung während der letzten Jahre gewonnen hat, weniger einer bessern Zusammensetzung der Bäder zu, als vielmehr der Anwendung der Gramme-Maschine, als einer bessern, constantern und viel billigern Elektricitätsquelle gegenüber der bis dahin angewandten galvanischen Batterie. Seit dem Jahre 1871 benutzt die Christofle'sche Fabrik nach mehreren vorausgegangenen ungenügenden Versuchen mit magnetelektrischen Maschinen eine Gramme-Maschine, welche bei 300 Umdrehungen in der Minute stündlich 600 Grm. Silber in 4 in parallele Zweigleitungen geschalteten Bädern niederschlägt (vgl. S. 121). Durch die Anwendung der Gramme-Maschine sind auch die Herstellungskosten der galvanischen Ueberzüge sehr herabgegangen. Bei Anwendung einer galvanischen Batterie betrugen nämlich die Kosten des Stromes, der zum Niederschlagen von 1 Kilogrm. Silber erforderlich war, 3,1 Mark, bei der Gramme-Maschine betragen diese Kosten, wenn man die Verzinsung und Amortisation des Anlagecapitals in Rechnung zieht, nur 76 Pf. — Das Galvanisiren und Vernickeln des Eisens in Nordamerika wird besprochen[1].

Um beim Verzinken von Draht eine reine Oberfläche des letzteren, ohne Erhöhungen und Zinktropfen zu erhalten, führen Witte und Kämpfer in Osnabrück (*D. R. P. Nr. 17 165) die Drähte direkt aus dem Zinkbad durch Oeffnungen, welche durch die über einander greifenden Zinken zweier Kämme gebildet werden. Diese Oeffnungen müssen den Draht genau umschliessen; jedoch besorgen nicht diese das Abstreifen des dem Draht noch anhaftenden Zinkes, sondern ein sich vor den Oeffnungen gleich nach Beginn des Betriebes bildendes Röhrchen aus festem Zink. Um die Bildung eines solchen zu befördern, muss die Entfernung der Kämme von der Oberfläche des Zinkbades an der Stelle, wo der Draht aus demselben austritt, sowie die Geschwindigkeit des Drahtes eine durch Erfahrung festzustellende sein, da sonst das den Draht umhüllende Zink fest geworden ist, ehe es die Kämme erreicht, oder das noch flüssige Zink erst hinter den Kämmen hart wird; in beiden Fällen kann natürlich von einer Röhrenbildung nicht die Rede sein.

---

1) Jern Kont. Ann. 1881 Heft 8; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1882 S. 152.

ntere Kamm steht fest, während der obere gegen jenen nach oben ır ist. Es ist diese Anordnung nothwendig, um leicht neue Drähte en und Verbindungsstellen der Drähte durchführen zu können.

. Schreiber in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 16 445) beschreibt nlage zum Verzinnen von Blechen. — Zum Einfetten Metallblechen, welche durch Eintauchen in ein llbad mit einem Metallüberzuge versehen werden n, werden die Bleche nach R. J. Hutchings in Swansea R. P. Nr. 15 270), statt sie vor dem Verzinnen oder Verzinken in lgbad zu tauchen, durch zwei Walzen hindurch gelassen, welche nmittelbar über dem das Metallbad enthaltenden Behälter befinden eren poröse Oberfläche mit Fett getränkt ist [1]).

Rostschutz. J. Farquharson [2]) hat zur Prüfung der Ein- ung von Salzwasser auf Eisen und Stahl je 6 Platten isen und Stahl parallel und 25 Millim. von einander entfernt in it entsprechenden Rinnen versehene Holzkiste eingesetzt und die Vorrichtung im Hafen von Portsmouth in's Wasser gesetzt, nach- Plattenpaare unter sich durch Eisenstreifen verbunden waren, nd bei den 3 übrigen Plattenpaaren die Eisenplatte nicht mit dem verbunden wurde. Nach 6 Monaten hatten die nicht verbundenen und Stahlplatten fast gleichviel an Gewicht verloren. Von den undenen Paaren waren die Stahlplatten nur sehr wenig angegriffen, senplatten hatten aber etwa doppelt so viel verloren als die nicht- ndenen, so dass Stahl durch damit leitend verbundenes Eisen gegen nwirkung von Seewasser geschützt wird.

R. Cowper [3]) untersuchte einen grauen Absatz, welcher im Condensator des Schiffes „Spartan" gebildet hatte. icht zerreibliche Masse besass 2,63 spec. Gew. und bestand aus:

Unlösliches . . .	31,84	Kohlenstoff	12,57		
		Wasserstoff	0,24		
		Asche . .	17,54	SiO_2	16,98
				Fe_2O_3	0,12
				Al_2O_3	0,06
				CaO	0,15
				MgO	0,02
Kupferoxyd . . .	0,38				
Eisenoxyd . . .	2,21				
Eisenoxydul . . .	42,33				
Thonerde	0,16				
Manganoxyd . . .	1,02				
Kobaltoxyd . . .	0,05				
Natron	0,11				
Phosphorsäure . .	5,24				
Schwefelsäure . .	0,31				
Chlor	2,08				
Vanadinsäure . .	0,11				
Wasser	16,71				
	102,55				

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 244 S. *213.
2) Iron 20 S. 47.
3) Chemic. News 45 S. 105.

Bemerkenswerth ist der hohe Gehalt dieses Absatzes an Eisenoxydul, während metallisches Eisen fehlte.

Beim Rosten des Eisens bildet sich nach R. Akermann[1]) unter Entwickelung von Wasserstoff, welches mit Stickstoff ein wenig Ammoniak erzeugt, kohlensaures Eisenoxydul, das sehr rasch in mit Eisenoxydul gemischtes Eisenoxydhydrat übergeht, aber auch etwas unverändertes Eisencarbonat mit einschliesst. Hierdurch wird der Gehalt des Rostes an Eisenoxydul, Kohlensäure und Ammoniak erklärlich. Unter Wasser gebildeter Rost ist in Folge weniger vorhandener Säure gewöhnlich reicher an Eisenoxydul und desshalb ein wenig magnetisch und von dunklerer Farbe, als an der Luft entstandener. Danach ist anzunehmen, dass die in der Luft und im Wasser vorhandene Kohlensäure bei der Rostbildung in gleicher Weise wie Säuren wirkt, in denen Eisen aufgelöst wird, und der einzige Unterschied darin besteht, dass bei dem Rosten des Eisens das zuerst gebildete Eisenoxydulsalz, bevor es aufgelöst wird, in basisches Eisenoxydsalz oder Eisenoxydhydrat sich umsetzt, welche Umwandlung eine natürliche Folge der für die Lösung des Eisens in ungenügender Menge vorhandenen Säure oder Wassers oder beider ist. Je dichter das Eisen, je ebener und glatter seine Aussenflächen, um so geringer wird die Berührung zwischen demselben und den angreifenden Stoffen, und um so besser unter sonst gleichen Umständen muss dasselbe natürlich dem Rosten widerstehen. Hat das letztere begonnen, so wird es dagegen durch sich selbst befördert, weil der Rost, ähnlich wie andere poröse Stoffe, Gase aufsaugt und somit die Feuchtigkeit der Luft und Säuren aufsammelt; auch ist ein bereits begonnenes Rosten, vereint mit Entbindung dabei wirksamer Säuren, wenn die zuerst gebildete Eisenoxydulverbindung in Oxydhydrat umgesetzt wird. In diesem Zustande wirkt bekanntlich eine Säure stärker als sonst und dadurch wird das Rosten aufs neue befördert; man muss deshalb den beginnenden Rost schleunigst entfernen, soll nicht Vertiefungen fressender Rost entstehen. Wie der Rost durch Säuren befördert wird, welche in der Luft enthalten sind, so wird derselbe auch durch im Wasser befindliche Säuren begünstigt und wird Eisen in Mooren und Sümpfen deshalb schneller zerstört als in Seen oder in grösseren Wasserläufen, die gewöhnlich verhältnissmässig frei von Säuren sind. Die Rostneigung des Eisens wird auch von einigen im Wasser aufgelösten Salzen unterstützt; hierdurch erklärt sich, weshalb Eisengussstücke bei langem Liegen im Meerwasser unter Beibehaltung ihrer äusseren Form zu einer wesentlich aus Kohle bestehenden losen Masse verändert werden können. In dieser Weise verwandeltes Roheisen besteht um so mehr aus Kohle, als das Eisen selbst vollständiger aufgelöst wurde; es ist dies die Veranlassung sowohl des geringen specifischen Gewichtes, als auch der grossen Porosität, welche nach Entnahme des Gussstückes aus dem Wasser eine Luftver-

1) Jern Kont. Ann. 1882 Heft 3; Stahl und Eisen 1882 S. 417.

dichtung verursacht und dadurch Erwärmung, mitunter sogar Selbstentzündung bedingt.

Wenn ein im Vergleich mit Eisen negativer Stoff, wie Glühspan, Zinn u. a., die Flächen des Eisens nur theilweise deckt, so werden allerdings die davon bedeckten Theile dauernd dadurch geschützt; das Rosten der entblössten Theile aber wird aus dem früher angeführten Grunde nur um so mehr befördert, weshalb man auch vor dem Ueberziehen mit Oelfarbe die Stücke durch Beizen mit verdünnter Säure von allem Glühspan befreit. Wenn, wie es der Fall zu sein scheint, die Berührung mit Schlacke das Eisen positiver elektrisch macht, muss auch das Vorhandensein derselben im Inneren das Rosten begünstigen. Deshalb scheint auch Schlacken haltiges Schmiedeeisen oft zuerst längs der darin vorkommenden Schlackenbänder zu rosten. Wenn ein Ueberzug mit im Vergleich zu Eisen positiv elektrischen Metallen, wie Zink, die Oberfläche des Eisen nur theilweise deckt, so wirkt dieses Metall nicht nur schützend, wo es das Eisen von der Berührung mit Luft und Wasser abschliesst, sondern es hindert auch das Rosten der entblössten Theile und zwar um so vollständiger, je kleiner dieselben sind. — Wie andere gut deckende Stoffe, so schützt auch ein Fettüberzug, jedoch nur eine Zeit lang, weil das Fett durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft ranzig und zum Theil in Fettsäure umgewandelt wird; ist dies geschehen, so wird die Neigung zum Rosten befördert.

Aus dem Einflusse galvanischer Einwirkungen auf das Rosten des Eisens folgt, dass solch im Vergleich mit Eisen positiv elektrischer Stoff, welcher durch blosse Berührung mit dem Eisen dem Roste entgegenwirkt, denselben befördert, sobald er mit dem Eisen legirt ist, weil eine solche Legirung im Allgemeinen mehr positiv elektrisch ist als das Eisen selbst. So befördert mit Eisen legirtes Mangan die Rostneigung; so lange aber der Mangangehalt gleichmässig und nicht zu gross ist, kann sein Einfluss in dieser Richtung doch nicht erheblich sein. Ist er dagegen ungleichmässig vertheilt, so muss das Rosten der an Mangan reichen und dadurch mehr positiv elektrischen Theile des Eisens bedeutend befördert werden durch die Berührung mit den Einmengungen an Mangan ärmeren Eisens und ist hierin der Hauptgrund zu suchen, dass ein ungleich vertheilter Mangangehalt die Rostneigung so wesentlich zu unterstützen scheint. Durch die Vereinigung mit negativ elektrischen Stoffen, wie Kohle und Phosphor, wird bekanntlich die Neigung des Eisens zum Rosten vermindert, wenn der Gehalt an elektro negativen Stoffen gleichmässig durch die ganze Masse des Eisens vertheilt ist. Im entgegengesetzten Falle kann das an Metalloiden ärmere Eisen durch Mischung oder Berührung mit dem darin reicheren mehr positiv elektrisch werden, und dann muss das Rosten der reinen Theile schneller vor sich gehen. Eine Ausnahme von den übrigen im Eisen vorkommenden Metalloiden macht der Schwefel, indem er das Rosten begünstigt. — Das Schmiedeeisen rostet am leichtesten. Mit der Zunahme des Gehaltes an Kohle, Silicium und Phosphor beim Ei[illegible]ert sich die Neigung

zum Rosten, so dass die Roheisensorten um so widerstandsfähiger werden, als sie mehr gebundene Kohle, Silicium und Phosphor enthalten und dichter werden. Graue Roheisensorten sind ärmer an gebundenem Kohlenstoff und weniger dicht als weisse; beide Eigenschaften rufen grössere Rostneigung hervor, aber vielleicht trägt hierzu auch der mechanisch beigemengte Graphit bei, da durch die Berührung desselben mit dem Eisen möglicher Weise galvanische Einwirkungen entstehen. Dass das graue Roheisen trotz geringerer Dichtigkeit und trotz des eingemengten Graphites dem Roste besser widersteht als Stahl, obwohl dessen Gehalt an gebundener Kohle wahrscheinlich mindestens ebenso gross war als der des ersteren, mag seine Erklärung in grösserer Reinheit von Silicium und Phosphor haben; ebenso wird sich der Umstand, dass das mit Koks erblasene graue Roheisen schwerer löslich als das bei Holzkohlen gefallene, wohl aus seinem grösseren Silicium- und vielleicht Phosphorgehalt erklären lassen. Spiegeleisen widersteht besser als körniges weisses Roheisen wegen seines grösseren Kohlengehaltes, wahrscheinlich auch wegen seiner grösseren Dichtigkeit; auch ein hoher Mangangehalt scheint die Löslichkeit des Eisens nicht besonders zu vergrössern (vgl. S. 21).

W. Parkers[1]) hat von 2 gewöhnlichen Puddeleisensorten 5 Sorten beste Yorkshire Puddeleisenplatten und 4 Sorten Flusseisenplatten gleich grosse Stücke theils vorher durch Beizen vollständig von Glühspan gereinigt, theils mit Glühspan 6 verschiedenen Rostversuchen unterworfen. 3 dieser Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Probeplatten der Reihe *A* während 437 Tagen im Hafen Brighton im Meerwasser versenkt gehalten wurden, während die der Reihe *B* 240 Tage unter dem Boden des Maschinenraumes eines Oceandampfers in feuchter Luft und mit Oel gemischtem Leckwasser liegen mussten, und die Probereihe *C* 455 Tage lang auf einem Dache der Londoner City der unreinen Luft und dem Regen ausgesetzt wurde. 3 Plattenreihen wurden zwischen den Röhren des Wasserraumes von Marinedampfkesseln so aufgehängt, dass sie stets wenigstens 0,3 Meter unter der Wasserlinie blieben. Die Platten der Reihe *D* befanden sich so 361 Tage im Kessel eines Ostindienfahrers, welcher so selten als möglich abgeblasen bezieh. geleert wurde und in dem zum Erschweren des Rostens Zink eingelegt war. Die *E*-Platten hingen in gleicher Weise im Kessel eines China-Dampfers 264 Tage lang, welcher ohne Benutzung von Zink an jeder Endstation abgeblasen und auf's neue mit Meerwasser gefüllt wurde. Die Platten *F* endlich reisten 336 Tage im Kessel eines Küstendampfers, welcher Steinkohlen zwischen Newcastel und London verfuhr, Zink nicht benutzte und sein Speisewasser aus einem Theile des durch chemische Fabriken verunreinigten Flusses Tyne erhielt.

Aus der beigegebenen Tabelle (S. 209) folgt, dass in 5 von sämmtlichen 6 Reihen die gewöhnlichen, phosphorreichsten Plattensorten sich am besten

1) Journ. of the Iron Steel Inst. 1881 S. 39.

Die Platten bestanden aus	Procentgehalt der Platten an							Spec. Gewicht der Platten	Gewichtsverlust für Jahr und 1 Quadratfuss engl. Die Rostversuche wurden ausgeführt in					
									kaltem Wasser			in Dampfkesseln		
	Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	Schwefel	Kupfer	Mangan	Kobalt und Nickel		Meer-wasser *A*	Oelgem. Kielwass. *B*	Londoner Luft *C*	mit Zink *D*	im Ocean-dampfer *E*	i. Küsten-dampfer *F*
Gewöhnliches Puddeleisen von Parkhead	0,09	0,02	0,316	0,027	0,06	Spur	0,15	7,618	0,190	0,415	0,156	0,058	0,195	0,566
Gewöhnliches Puddeleisen von Skerne	0,10	0,10	0,193	0,027	0,021	0,01	—	7,705	0,137	0,556	0,151	0,062	0,203	0,485
Mittelwerth	—	—	—	—	—	—	—	—	0,163	0,485	0,153	0,060	0,199	0,525
Bestes Puddeleisen von Leeds Forge	0,14	0,11	0,085	0,023	0,031	0,03	—	7,764	0,168	0,475	0,169	0,061	0,164	0,609
Bestes Puddeleisen von Taylors verk	0,12	0,013	0,136	0,005	0,00	Spur	0,05	7,745	0,198	0,527	0,155	0,066	0,191	0,657
Bestes Puddeleisen von Bowling	0,11	0,10	0,101	Spur	0,016	Spur	—	7,791	0,225	0,518	0,150	0,052	0,193	0,598
" " " Farnley	0,11	0,09	0,096	0,012	0,016	0,01	—	7,779	0,173	0,573	0,167	0,069	0,217	0,708
" " " Lowmoor	0,10	0,12	0,142	0,022	0,022	0,01	—	7,689	0,212	0,539	0,166	0,087	0,209	0,597
Mittelwerth	—	—	—	—	—	—	—	—	0,195	0,526	0,166	0,067	0,194	0,633
tineisen von Landore	0,18	0,013	0,077	0,074	0,015	0,64	—	7,861	0,208	0,480	0,206	0,120	0,234	0,666
sseisen von Brown u. Co., heffield	0,12	Spur	0,056	0,077	Spur	0,11	—	7,854	0,215	0,560	0,254	0,147	0,310	0,755
essemereisen von Bolton u. Co.	0,19	0,06	0,041	0,068	Spur	0,52	—	7,849	0,198	0,544	0,214	0,117	0,250	0,785
Martineisen v. Steel Co. of Scotland	0,10	0,032	0,057	0,035	Spur	0,26	—	7,872	0,207	0,509	0,222	0,132	0,253	0,739
Mittelwerth	—	—	—	—	—	—	—	—	0,207	0,523	0,224	0,129	0,262	0,736

hielten und dass das Flusseisen und das von je so hoch geschätzte Yorkshire-Eisen ungefähr gleichviel von ungewärmtem Meerwasser angegriffen wurden. Dagegen bestand das Flusseisen die Versuche in Londoner Luft und in kochend heissem Meerwasser mit etwas geringerem Erfolge als die Yorkshire-Platten. Besonders bei der Reihe *D*, also bei Gegenwart von Zink in den Kesseln, war der Unterschied verhältnissmässig gross; auf alle Fälle aber ist die Rostbildung so unbedeutend dabei, dass die grössere Rostneigung des Flusseisens unter solchen Umständen ziemlich gleichgültig bleibt. Die von Glühspan nicht befreiten Platten lieferten besonders ungleiche Resultate, da nach den langdauernden Versuchen der schützende Glühspan 75 Proc. der Fläche einzelner Platten einnahm, während derselbe bei anderen sich gelöst hatte und abgefallen war. Aber die spanfreien Stellen der ersteren, welche sich zwischen den spanbedeckten befanden, waren 3,3mal tiefer angefressen, als wenn die Probeplatten vor den Versuchen mit Säure reingebeizt worden waren. Man kann dies schwerlich anders erklären, als dadurch, dass durch Glühspan oder Schlacke galvanische Wirkungen hervorgerufen werden, und im Zusammenhange damit mag die bedauerliche Erscheinung stehen, dass Salzwasser das, was die Engländer „pitting" nennen, verursacht: nach Ausdehnung kleine, aber bisweilen um so tiefere Ausfressungen durch Rost. Der Umstand, dass auch solches Martinmetall, bei dessen Bereitung wenig oder gar kein Manganeisen zugesetzt wurde, zuweilen grosse Neigung für solche Ausfressungen zeigt, mag vielleicht darauf beruhen, dass ihm Eisenoxydoxydul beigemengt ist, was auch Rothbruch im Gefolge hat. Das im Eisenbade enthaltene Eisenoxydoxydul lässt sich durch einen Zusatz von Manganeisen beseitigen; es ist aber erforderlich, dass das zugesetzte Manganeisen sehr gut im Bade vertheilt wird, da sonst das Eisenoxydoxydul theilweise zurückbleibt und der Mangangehalt ungleich werden würde, worin Snelus[1]) die grössere Neigung des Flusseisens zu dieser Art Ausfressung suchen zu müssen glaubt. Ausser diesem Umstande ist es schwer, für das mehrfach beklagte geringere Widerstandsvermögen des Flusseisens gegen das Rosten als des Puddeleisens einen anderen fasslichen Grund zu finden, als dass ersteres von Phosphor freier ist als gewöhnliches Puddeleisen. Die gegen Puddeleisen grössere Dichtigkeit und Schlackenreinheit des Flusseisens müssen natürlich in entgegengesetzter Richtung wirken; aber grosse Reinheit und Freiheit von allen Metalloiden kann doch, wie die Erfahrung mit schwedischem Eisen im Vergleich mit unreinerem ausländischen lehrt, die Rostneigung noch mehr vergrössern, als grössere Dichtigkeit dem entgegenwirkt, und die einander oft entgegengesetzten Resultate von Untersuchungen über die Rostneigung von Schweiss- und Flusseisen mögen wohl ihre Erklärung darin finden, dass jene einander entgegenarbeitenden Einwirkungen das eine Mal mehr, das andere weniger vorherrschen.

---

1) Vergl. Journ. of the Iron 1881 S. 66.

Einen Beweis dafür, dass grössere Dichtigkeit und Schlackenfreiheit das Eisen gegen das Rosten besser verwahren können als ein grosser Gehalt an Phosphor u. dgl. geben die von Adamsen[1]) veröffentlichten Resultate über Versuche mit verschiedenen Eisensorten, welche 17 Tage lang unter Wasser mit 1 Proc. Schwefelsäure gehalten wurden.

	Eisen	Mangan	Kohlenst.	Silicium	Phosphor	Schwefel	Gewichtsverlust unter Wasser
Gew. Puddeleisen . . .	98,8	Spur	Spur	0,177	0,523	0,008	79 Proc.
Tuchoe Crown Puddeleisen .	98,9	„	„	0,107	0,217	Spur	46
Tuchoe best best Puddeleisen .	99,0	0.216	„	0,111	0,165	„	35
Weicher Gussstahl . . .	98,4	1,008	0,330	0,065	0,075	0,022	13
Flusseisen . .	99,354	0,504	0,115	0,055	0,037	0,028	5

Dass der Stahl bei diesen Versuchen mehr rostete als Flusseisen, findet seine Erklärung in dem grösseren Mangangehalte des ersteren, wogegen das sehr schnelle Rosten des Puddeleisens, besonders des gewöhnlichen, wohl in seiner Undichtheit und seinem Schlackengehalte begründet ist, wie die angegebenen Siliciumgehalte erkennen lassen. Im Uebrigen ergibt sich deutlich, dass Undichtheit, welche besonders durch Zerstörung der Angriffsfläche beim Eisen wirkt, das Rosten um so mehr befördert, je saurer das Wasser ist, und dass deshalb das Verhalten der fraglichen Eisensorten in gewöhnlichem Wasser ein ganz anderes sein kann.

Zu den angeführten Hauptgründen für die einander oft entgegengesetzten Rostresultate kommt endlich der Umstand, dass man bei einigen Versuchen von Glühspan nicht befreite Probestücke verwendete, in welchem Falle die Resultate nur durch die Einwirkung des Glühspans so ganz entgegengesetzt ausfallen konnten, als es gemäss den Eigenschaften des Eisens an und für sich hätte der Fall sein müssen, und dass man zuweilen nicht durch die Isolirung der Probestücke den Eintritt anderer galvanischer Einwirkungen als der verhinderte, welche aus der eigenen Beschaffenheit der betreffenden Eisensorten herstammen. Unter solchen Umständen konnten natürlich die Resultate leicht ganz verschoben werden (vgl. S. 22).

Um bei der Erzeugung einer gegen Rost schützenden Decke auf eisernen Gegenständen neben der Oxydation mittels der Abhitze die zu oxydirenden Gegenstände vorzuwärmen, werden diese nach G. Bower in Saint Neots, England (*D. R. P. Nr. 17403) in den Ofenraum *A* (Fig. 29 bis 31) gebracht. Diese Retorte ist aus Gusseisen hergestellt und aussen mit Ausnahme des Bodens mit feuerfesten Stoffen bekleidet. Durch Kanäle *e* im Boden können Luft, Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserdampf und andere oxydirende Gase geleitet werden. An der Seite sind Oefen *C* mit Doppelrost *r* angelegt, von welchen Kohlen-

1) Vergl. Journ. of the Iron 1878 S. 398.

oxyd und Kohlenwasserstoffe durch Kanal *D* niederwärts nach *G* übergeführt werden und dann durch Oeffnungen *n* aufsteigen. Mittels passender Oeffnungen ist der Zutritt der Verbrennungsluft zu regeln, während die Oeffnungen *n* einzeln mit kleinen Schiebern versehen sind, um

Fig. 29. Fig. 30.

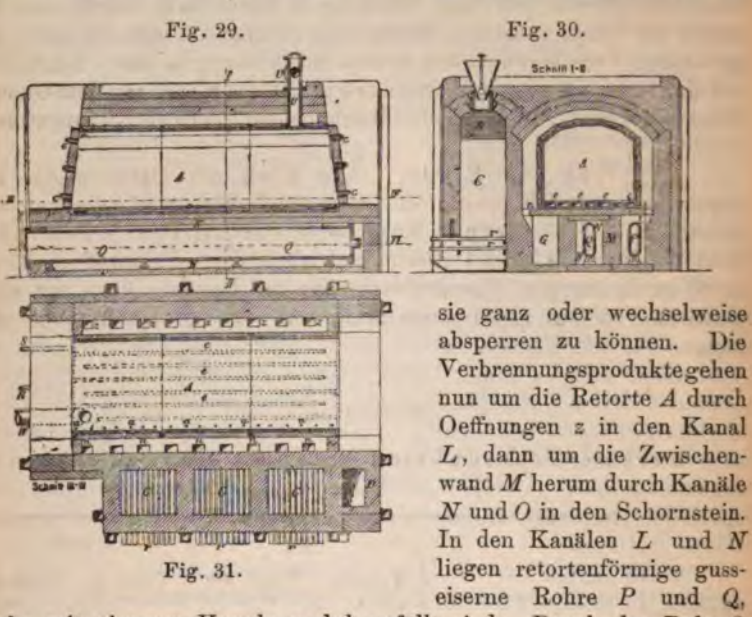


Fig. 31.

sie ganz oder wechselweise absperren zu können. Die Verbrennungsprodukte gehen nun um die Retorte *A* durch Oeffnungen *z* in den Kanal *L*, dann um die Zwischenwand *M* herum durch Kanäle *N* und *O* in den Schornstein. In den Kanälen *L* und *N* liegen retortenförmige gusseiserne Rohre *P* und *Q*, welche mit eisernen Kugeln o. dgl. gefüllt sind. Durch das Rohr *R* wird Rohr *Q* mit Wasser versehen, der gebildete Dampf streicht durch Rohr *P* und Ausgangsrohr *S* in die Kanäle *e* und tritt im überhitzten Zustande durch die kleinen Oeffnungen *a* in die Retorte *A*. Die Retorte *A* ist ferner durch Rohr *U* mit den Oefen *C* und durch Rohr *W* mit dem Schornstein verbunden. Falls es erforderlich ist, kann man ausserdem Erdöl o. dgl. in die Retorte leiten, um den Rost der zu behandelnden Gegenstände bei niederer Temperatur in Eisenoxyduloxyd überzuführen. Es können ferner Generatorgase aus *C* nach *A* geleitet oder es kann auch atmosphärische Luft durch Oeffnungen *c* eingelassen werden.

Rostschutzmittel für gusseiserne Gegenstände. Nach J. Shedlock in Uxbridge bei London (D. R. P. Nr. 16 353) werden die gusseisernen Gegenstände mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann in einem luftdicht verschlossenen Gefäss mit Wasser oder Dampf gewaschen. Man lässt nun eine Lösung von Kautschuk in einem flüchtigen Lösungsmittel in den Apparat treten, die überschüssige Lösung wieder abfliessen und verdunstet das Lösungsmittel durch Erwärmen der überzogenen Gegenstände.

Verfahren, Metalle u. a. zu emailliren und zu ver-

kitten. Nach E. J. Erichsen in Kopenhagen (D. R. P. Nr. 16 364) wird die zu emaillirende Fläche gereinigt, mit Wasserglas und dann mit einem Gemisch von Wasserglas und Asbest, welchem auch Kalk oder Gyps zugesetzt sein kann, überzogen, schliesslich stark erhitzt. — Um einen Dampfkessel mit dieser Mischung zu überziehen, umgibt man denselben mit einem hölzernen Mantel und stampft den etwa 5 Centim. weit gelassenen Zwischenraum mit Asbest und Wasserglas aus. Auch innen soll der mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte Kessel mit dem Gemisch überkleidet werden. — Dieselbe Mischung kann auch als Kitt angewendet werden.

Anstrich für Eisen. Um Eisen mit einem gegen Rost schützenden, die Wärme schlecht leitenden Ueberzug zu versehen, wird es nach R. v. Petersen in Kopenhagen (Oesterr. P. v. 5. Febr. 1881) zunächst dünn mit einer Oelfarbe bestrichen, deren Farbstoff aus Kieselsäure stark haltigen Thonerdeverbindungen besteht, dann mit einem Gemisch von fein gepulvertem Kork und der erwähnten Farbe überzogen.

Statistik[1]).

Bergwerksproduktion. Steinkohlen im Deutschen Reiche:

	1881		1880	
	Tonnen	Werth Mk.	Tonnen	Werth Mk.
Preussen.				
Oberberg.-Bez. Breslau . .	13 110 848	58 877 591	12 656 764	57 186 762
„ Halle . .	29 657	273 157	35 114	313 328
„ Dortmund .	23 644 755	108 243 307	22 495 204	102 953 856
„ Bonn . . .	6 608 623	46 863 021	6 627 534	47 551 451
„ Klausthal .	386 662	2 716 885	358 328	2 611 669
Zus. Preussen	43 780 545	216 973 961	42 172 944	210 617 066
Bayern.				
Bergamts-Bez. München . .	290 496	2 606 962	320 520	2 858 930
„ Bayreuth . .	53 851	416 914	52 501	391 998
„ Zweibrücken	175 475	1 417 776	183 135	1 528 932
Zus. Bayern	519 822	4 441 652	556 256	4 779 860
Sachsen	3 717 368	25 904 061	3 621 048	25 399 641
Baden	9 390	90 985	10 805	106 537
Sachsen-Meiningen	819	7 189	2 802	23 671
Sachsen-Koburg-Gotha . . .	108	2 223	152	3 119
Schaumburg-Lippe	108 865	965 555	100 169	918 555
Elsass-Lothringen.				
Bergrevier Lothringen . .	560 867	4 106 698	508 086	3 808 729
Zusammen Deutsches Reich	48 697 784	252 492 324	46 972 262	245 657 178

1) Wie berechtigt das von C. W. Siemen [illegible] i Eröffnung der Versammlung der British Association for the Adv[illegible] e gehaltenen Rede ausgesprochene Bedauern ist, da [illegible] ht ent-

Eisenerze im Deutschen Reich:

	1881		1880	
	Tonnen	Werth Mk.	Tonnen	Werth Mk.
Preussen	3 888 784	26 378 601	3 679 320	25 131 726
Bayern	75 584	361 322	73 560	358 807
Sachsen	23 692	270 428	23 708	231 775
Württemberg	17 275	129 864	13 167	89 458
Hessen	133 262	850 753	123 295	755 941
Sachsen-Weimar . . .	141	1 234	36	429
Braunschweig	96 433	332 394	99 322	269 451
Sachsen-Meiningen . .	11 234	49 709	7 279	33 029
Sachsen-Koburg-Gotha .	6	37	—	—
Schwarzburg-Rudolstadt.	12 959	68 585	11 018	58 547
Waldeck	32 323	164 491	30 295	151 475
Reuss ä. L.	280	3 450	720	4 100
Reuss j. L.	3 751	38 189	4 650	45 064
Lothringen	1 096 042	2 208 753	995 954	2 077 218
Deutsches Reich . . .	5 391 776	30 852 810	5 026 324	29 207 023

schliessen könne das nunmehr fast ausschliesslich angewendete metrische Maasssystem einzuführen (für den „Jahresbericht“ ist die erforderliche Umrechnung überall durchgeführt oder doch angegeben; 1 Tonne = 1000 Kilogrm.), geht aus folgender Zusammenstellung des einen Begriffes „ton“ hervor. Die Kupferindustrie (vgl. J. 1881. 143) hat ihre besonderen 2 Werthgrössen für die „ton“, Erz wird mit 21 Cwts = 2352 Pfund, Gusskupfer dagegen mit 2440 Pfund pro „ton“ verkauft. Die Tonne Kohle gilt in England allgemein 2240 Pfund (mit Ausnahme von Newcastle, wo sie 30 Cwts beträgt); in Amerika wird sie im Grosshandel ebenfalls mit 2240 Pfund, im Kleinhandel dagegen mit 2000 Pfund berechnet.

In der Eisenindustrie sind in Amerika nicht weniger als 5 verschiedene „tons“ im Gebrauch; die nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht derselben und ermöglicht gleichzeitig eine gegenseitige Reduction der verschiedenen Werthe:

Verschiedene Tonnen:	Netto-Tonnen	Metr. Tonnen	Brutto-Tonnen	Roheisen-Tonnen	Rohschienen-Tonnen
Netto-Tonnen von 2000 Pfund . .	1000	907	892	882	812
Metrische Tonnen v. 2204,63 Pfund .	1102	1000	984	972	895
Brutto-Tonnen von 2240 Pfund . .	1120	1016	1000	988	909
Roheisen-Tonnen v. 2268 Pfund . .	1134	1028	1012	1000	920
Rohschienen-Tonnen von 2464 Pfund .	1232	1117	1100	1086	1000

Eisenproduktion im Deutschen Reiche:

	Die Werke, über deren Produktion bis zum 1. März 1881 Berichte eingegangen sind, haben producirt				Diejenigen Werke über deren Produktion im Jahr 188 Berichte nicht eingegangen sind, haben 1880 producirt	
	an Menge		an Werth			
	1881 Tonnen	1880 Tonnen	1881 Mark	1880 Mark	Menge Tonnen	Werth Mark
Steinkohlen . . .	48 697 784	46 972 262	252 492 324	245 657 178	1 304	7 738
Eisenerze	7 553 658	7 218 040	35 817 190	34 399 142	20 601	54 349
Roheisen	2 784 037	2 613 795	156 147 037	156 073 041	115 244	7 317 339
Roheisen:						
Masseln zur Giesserei	242 153	208 440	14 447 454	13 242 623	2 987	205 566
Masseln zur Flusseisenbereitung .	858 908	716 328	57 666 751	51 332 810	15 210	1 093 093
Masseln zur Schweisseisenbereitung . .	1 633 820	1 639 136	77 680 338	85 129 165	93 612	5 555 240
Gusswaaren I. Schmelzung	33 256	34 603	5 449 408	5 429 599	2 272	384 618
Bruch- u. Wascheisen	15 900	15 285	903 086	938 844	1 163	78 822
Verarbeitetes Roheisen:						
Gusseisen II. Schmelzung	524 209	479 127	95 485 127	87 605 452	35 720	7 110 727
Schweisseisen (Schmiedeeisen und Stahl) . .	1 294 349	1 232 410	187 763 597	180 784 485	26 061	19 729 796
Flusseisen (einschliessl. Tiegelgussstahl) . .	865 477	634 147	166 523 311	131 098 988	26 444	5 313 949

Produktion der deutschen Hochofenwerke (vgl. J. 1881. 141):

	Gruppen-Bezirk	Werke	Produktion im Aug. 1882. Tonnen.
Puddel-Roheisen.	Nordwestliche Gruppe (Rheinland Westfalen)	37	69 302
	Ostdeutsche Gruppe (Schlesien)	13	26 360
	Mitteldeutsche Gruppe (Sachsen, Thüringen)	1	—
	Norddeutsche Gruppe (Prov. Sachsen, Brandenb., Hannover)	1	2 827
	Süddeutsche Gruppe (Bayern, Württemberg, Luxemburg, Hessen, Nassau)	12	40 180
	Südwestdeutsche Gruppe (Saarbebezirk, Lothringen)	8	36 811
	Puddel-Roheisen Summe	72	175 480
	(im Juli 1882	73	178 723)
Spiegeleisen.	Nordwestliche Gruppe	14	10 582
	Süddeutsche Gruppe	1	1 830
	Südwestdeutsche Gruppe	—	—
	Spiegeleisen Summe	15	12 412
	(im Juli 1882	17	9 649)
Bessemer-Roheisen.	Nordwestliche Gruppe	16	46 293
	Ostdeutsche Gruppe	1	3 734
	Mitteldeutsche Gruppe	1	1 551
	Norddeutsche Gruppe (Thomas-Roheisen)	1	4 780
	Süddeutsche Gruppe	1	1 690
	Südwestdeutsche Gruppe	3	3 743
	Bessemer-Roheisen Summe	23	61 791
	(im Juli 1882	22	57 382)
Giesserei-Roheisen und Gusswaaren I. Schmelzung.	Nordwestliche Gruppe	9	7 283
	Ostdeutsche Gruppe	7	2 131
	Mitteldeutsche Gruppe	1	1 060
	Norddeutsche Gruppe	1	1 201
	Süddeutsche Gruppe	9	4 781
	Südwestdeutsche Gruppe	3	3 207
	Giesserei-Roheisen Summe	30	19 663
	(im Juli 1882	28	19 279)
	Produktion der Werke, welche Fragebogen nicht beantwortet haben nach Schätzung		2 100
	Produktion im Aug. 1882		271 446
	Produktion im Aug. 1881		222 602
	Produktion vom 1. Januar bis 31. Aug. 1882		1 867 873
	Produktion vom 1. Januar bis 31. Aug. 1881		1 770 367

Das Verhältniss der Giesserei-Roheisen-[…]oduktion zur gesammten Roheisenpro-[…]ktion, ferner die Produktion an Gusswaaren und den Verbrauch an ausländischem Giessereieisen im Deutschen Reiche, mit Einschluss von Luxemburg, ergibt sich nach Limbor[1]) zu:

	1871 Tonnen	1872 Tonnen	1873 Tonnen	1874 Tonnen	1875 Tonnen	1876 Tonnen	1877 Tonnen	1878 Tonnen	1879 Tonnen	1880 Tonnen	1881 Tonnen
[…]sserei-Roheisen-[…]roduktion . . .	—	—	—	—	—	111 051	103 544	111 734	135 935	211 428	242 153
[…]sswaaren […] Schmelzung . .	72 205	61 333	66 516	49 951	47 653	43 730	34 064	28 220	25 761	36 874	33 256
[…]aaren […]Schmelzung . .	345 420	490 850	522 724	486 999	483 297	434 734	420 485	414 073	448 016	514 847	524 209
[…]n Gusswaaren […]chmelzung wur-[…] verbraucht: inländisches Roheisen einschl. Alteisen					236 567	—	—	233 297	257 543	335 363	350 000*
ausländisches Roheisen		322 054	343 859	308 423	311 013	286 717	243 348	247 906	259 438	247 988	255 000*
[…]esammt-Roheisen-Produktion . . .	1 563 682	1 988 394	2 240 574	1 906 262	2 029 389	1 846 345	1 932 725*	2 147 641	2 226 587	2 729 038	2 784 037

* Diese Zahlen wurden, weil unbekannt, im Verhältniss zu den Zahlen früherer Jahre, angenommen.

Hierin liegt der erfreuliche Beweis, dass die inländische Giesserei-Roheisenerzeugung einschliesslich der Gusswaaren I. Schmelzung in Zunahme begriffen ist und sich in den letzten 4 Jahren verdoppelt hat, während die Einfuhr ausländischen Giessereiroheisens gegen die 4 Jahre zuvor eingeführte Menge um 12 Proc. abgenommen hat.

1) Stahl und Eisen 1882 S. 211.

Der Preussische Staat lieferte im J. 1881 für 326 346 199 Mark Mineralien und für 17 592 414 Mark Salze aus wässriger Lösung (vgl. J. 1881. 140):

	Menge Tonnen	Werth Mark
Bergwerksproduktion.		
Steinkohlen	43 780 545	216 973 961
Braunkohlen	10 412 153	31 268 991
Graphit	—	—
Asphalt	15 950	185 768
Erdöl	2 871	422 020
Steinsalz	207 858,05	1 239 246
Kainit	160 325,13	2 164 473
Andere Kalisalze	385 107,66	3 518 032
Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz u. dgl.)	2 542,90	19 885
Boracit	76,65	56 068
Eisenerze	3 906 284,77	26 423 101
Zinkerze	659 211,37	9 577 174
Bleierze	148 789,99	18 604 625
Kupfererze	515 359,57	14 085 743
Silber- und Golderze	122	118 021
Zinnerze	—	—
Quecksilbererze	—	—
Kobalterze	32,83	8 206
Nickelerze	6,82	1 933
Antimonerze	56,81	9 576
Arsenikerze	443	26 580
Manganerze	11 085,72	329 509
Wismutherze	—	—
Uranerze	—	—
Wolframerze	—	—
Schwefelkies	124 925,17	1 277 693
Sonstige Vitriol- und Alaunerze	17 084,32	25 594
Salze aus wässeriger Lösung.		
Kochsalz (Chlornatrium) (vgl. S. 232)	247 005,73	6 060 653
Chlorkalium	51 363,87	6 700 956
Chlormagnesium	2 007,50	60 300
Schwefelsaure Alkalien:		
Glaubersalz	38 909,66	1 924 834
Schwefelsaures Kali	10 118,96	1 721 231
Schwefelsaure Kali-Magnesia	4 273,38	123 280
Schwefelsaure Magnesia	12 097,64	74 062
Schwefelsaure Erden:		
Schwefelsaure Thonerde	5 043,22	551 407
Alaun	2 672,40	375 691

Bayern lieferte im Jahre 1881:

	Menge in Tonnen	Werth in Mark
Stein- und Pechkohlen	494 287,3	4 304 361
Braunkohlen	16 642,0	62 502
Eisenerze	75 580,7	360 776

	Menge in Tonnen	Werth in Mark
Zink- und Bleierze	766,9	80 328
Kupfererze	2,8	1 354
Antimonerze	11,8	3 702
Manganerze	70,0	280
Schwefelkiese	988,0	11 848
Steinsalz	860,0	21 818
Graphit	1 551,2	135 772
Ocker- und Farbenerde	3 740	122 025
Porzellanerde	11 023	132 806
Thon feuerfester	59 416,7	529 761
Speckstein	652	35 078
Flussspath	1 166	12 243
Schwerspath	1 470	11 832
Lithographiesteine	7 925	1 109 500
Quarzsand	31 330	129 260
Waschgold	0,125 Kilgr.	326
Kochsalz	44 384,0	1 961 009
Roheisen	37 279,83	1 920 070
Gusswaaren aus Erzen	1 847,77	324 216
„ „ Roheisen	28 928,22	5 700 245
Stabeisen	61 811,56	9 025 966
Schwarzblech	3 651,69	834 229
Eisendraht	3 355,37	579 886
Stahl	2 112,60	318 247
Vitriol und Potée	477,80	69 601
Alaun	544,06	84 505
Schwefelsaure Thonerde	3 918,48	497 000
Schwefelsäure	1 611,62	124 000

Deutschlands Kohlenproduktion (vgl. S. 213) betrug nach officiellen Quellen in Tausenden von Tonnen:

Deutschlands Produktion			Einfuhr			Ausfuhr		
und zwar i. J.	Steinkohlen	Braunkohlen	Steinkohlen	Koks	Braunkohlen	Steinkohlen	Koks	Braunkohlen
1878	39 589,8	10 930,1	1 431,0	228,4	2 596,7	5 825,3	220,9	6,3
1879	42 025,7	11 445,0	1 890,2	233,3	2 860,3	5 999,0	251,4	7,7
1880	46 973,6	12 144,5	2 058,8	228,2	3 081,3	7 236,5	348,8	19,2
1881	48 697,8	12 842,9	1 953,1	170,3	3 064,0	7 458,2	430,3	23,6
zusammen	177 286,9	47 362,5	7 333,1	860,2	11 602,3	26 519,0	1 251,4	56,8
J.-Durchschnitt	44 321,7	11 840,6	1 833,3	215,0	2 900,6	6 629,7	312,8	14,2
1874/77 im J.-Durchschnitt	37 339,7	10 750,9	1 953,9	171,5	2 330,0	4 754,1	259,8	13,2

W. A. Frantz[1]) bringt im Anschluss an diese Angaben eine Zusammenstellung des Kohlenverbrauchs zur Herstellung von

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882

Roheisen (2,25 Tonnen Rohkohle für 1 Tonne Roheisen) nach Iron Age für das Jahr 1881. Nach der Montanstatistik Oberschlesiens (siehe Tabelle) jedoch betrug im Jahre 1881 die Kohlenproduktion aller dortigen Gruben 10 368 357 Tonnen und der Kohlenabsatz an die Eisenhütten 17,01 Proc. = 1 762 807 Tonnen. Diese Ziffer ist jedoch etwas niedrig, da sie das Koksausbringen für die bei den Eisenhütten verbrauchten Koks noch unter 54 Proc. stellen würde. Die Saarbrücker Kohle liefert 53,44 Proc. Koks; die oberschlesische Steinkohle ist zu Koks aber geeigneter als sie, und deshalb darf wohl ihre Verkokung nicht unter 54 Proc. angenommen werden. Mit diesem Satze stellt sich dann der Brennmaterialverbrauch der Eisenhütten Oberschlesiens nach der speciellen Statistik der letzteren auf 740 531 Tonnen Steinkohlen und, als Koks = 605 231 Tonnen, noch 1 120 800, also im Ganzen auf 1 861 331 Tonnen oder 17,95 Proc. der Kohlenproduktion, also weit geringer, als derselbe in England ist, obgleich sich der Kohlenverbrauch für einzelne Zweige der Eisenproduktion weit höher stellt, als in dem englischen Blatte angenommen ist.

Oberschlesiens Eisenhüttenbetrieb im Jahre 1881:

Benennung der Werke		Hochöfen	Giesserei	Walzwerke	Stahlhütten	Frischhütten	überhaupt
Produktion =	Tonnen	325 215	19 027	257 815	25 614	1 946	629 617
Verbrauch Koks	"	593 302	4 206	—	7 723	—	605 231
zu 54 Proc. Kohlenausbringen	"	1 098 633	7 790	—	14 302	—	1 120 725
ausserdem Rohsteinkohlen	"	72 664	4 953	622 463	40 047	402	740 529
zusammen Kohlenverbrauch	"	1 171 297	12 743	622 463	54 349	402	1 861 254
das ist Procent der Kohlenprodukt.		11,30	0,12	6,00	0,52	0,01	17,95
oder für 1 Tonne Eisen	"	3,60	0,67	2,80	2,13	—	2,91

Also Oberschlesien verbraucht noch 3,60 Tonnen Kohlen für die Tonne Roheisen, während das englische Blatt als allgemeinen Durchschnitt für alle Eisenproduktionsländer nur 2,25 Tonnen annimmt, eine Annahme, welche sich durch die guten englischen Kokskohlen erklärt. Diese Verbrauchsrechnung von Kohlen für die Roheisenherstellung mit dem allgemeinen Durchschnitt von 2,25 Tonnen für 1 Tonne Roheisen ist somit falsch. Wir haben keine Veranlassung, den Hochofenbetrieb in Oberschlesien für dermaassen hinter dem Hochofenbetriebe anderer Länder zurückgeblieben zu erklären, dass er 1,35 Tonnen Kohlen für die Tonne Roheisen mehr gebrauchen soll, als andere Roheisen-

produktionsländer. Die Berechnungen des englischen Fachblattes können daher nur für Grossbritannien Geltung haben (vgl. S. 69).

Statistik der oberschlesischen Berg- und Hüttenwerke im ersten Halbjahre 1882:

	Tonnen	Werth in Mark
Steinkohlen	5 366 916	16 889 790
Eisenerze	322 698	1 059 228
Zink- und Bleierze	307 458	4 044 835
Kokshochöfen-Eisen	389 009	14 455 042
Holzkohlenhochöfen	3 101	263 254
Eisengiessereibetrieb	10 336	1 289 823
Eisenfabrikation	118 731	19 100 955
Stahlfabrikation	19 190	5 973 639
Frischhüttenbetrieb	348	72 149
Rohzinkfabrikation	34 861	10 443 180
Zinkweissfabrikation	514	175 463
Zinkblechfabrikation	11 784	2 734 474
Blei- und Silberhüttenbetrieb	11 642	4 271 219
		80 773 051
Hierzu kommt von solchen Werken, welche die Fragebogen nicht ausgefüllt haben, die geschätzte Produktion.		
Bergbau	8 234	
Eisen- und Stahlfabrikation	3 639	
Zink-, Blei- und Silberhüttenbetrieb	319	
zusammen	6 608 780	

Nach Mittheilungen von Landsberg im Jahresb. d. Ver. f. d. berg- u. hüttenm. Interessen im Aachener Industriebezirke für 1881 betrug die Blei- und Silberproduktion Deutschlands:

Werk	1881		1880		1881	1880
	Blei	Glätte	Blei	Glätte	Silber	Silber
	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Kilogrm.	Kilogrm.
Stolberger Gesellschaft	13 996	49	13 975	17	20 227	20 731
Rheinisch-Nassauische Ges.	7 200	—	8 611	—	6 212	9 760
Mechernicher Bergwerksv.	22 409	—	20 275	—	4 438	5 948,75
Commerner "	2 362	—	2 120	—	1 181	652,75
A. Poensgen und Söhne	3 189	—	2 900	—	1 381,5	1 805,50
Walther Cronekh. b. Rosdzin	5 489	884	5 258	350	4 056	3 858
Friedrichshütte b. Tarnowitz	8 450	791	7 436	776	5 532	5 865
Rothenbacher Hütte	55	270	57	221	969,5	1 026
Mansfelder Gewerkschaft	—	—	—	—	59 836	51 586
Oberharz (Hannover)	9 428	—	9 727	—	26 385	24 913
Unterharz	424	1,587	432	1,525	3 854	3 392
Emser Hütte (Nassau)	5 772	180	6 395	55	6 887	6 381
Braubacher Hütte	2 721	—	2 069	—	5 515	3 131
Freiberg (Sachsen)	4 494	466	6 107	560	39 133	44 658
	85 989	4 227	85 362	3 505	185 607	183 708

In den anderen Ländern Europas, namentlich in Spanien und England, hat die Bleiproduktion abgenommen und beträgt dieselbe für Europa im Jahre 1881:

Spanien	etwa	120 000 Tonnen
Deutschland	„	90 000
England	„	67 000
Frankreich	„	15 000
Italien	„	10 000
Griechenland	„	9 000
Belgien	„	8 000
Oesterreich	„	6 000
Russland	„	1 500
		326 500 Tonnen

Nordamerika lieferte im Jahre 1880 97 800 Tonnen, 1881 aber 110 000 Tonnen, während in Europa die Bleiproduktion im Ganzen im Jahre 1881 um einige Tausend Tonnen abgenommen hat. Der Verbrauch an Blei hat in Europa nicht in demselben Verhältniss zugenommen wie der der meisten anderen Metalle und wäre es sehr werthvoll für die Bleiindustrie, wenn derselben in den Faure'schen Accumulatoren eine neue Absatzquelle eröffnet würde (vgl. J. 1881. 154).

Im Jahre 1880 waren etwa 20 Proc. des hergestellten Silbers aus ausländischen Erzen gewonnen, im Jahre 1881 nur etwa 17 bis 18 Proc. Die meistens durch den grösseren oder geringeren Silberbedarf Indiens hervorgerufenen Schwankungen im Silberpreise waren auch im letzten Jahre gering und bewegten sich die monatlichen Durchschnittspreise für 1 Kilogrm. fein nur zwischen 150 und 153,5 Mark. Der Jahresdurchschnitt betrug 152 Mark, etwa 1,50 Mark weniger als im Vorjahre.

Die europäische Zinkproduktion hat in den Jahren 1874 bis 1878 jährlich etwa um 10 000 Tonnen zugenommen. Im Jahre 1879 trat ein vorübergehender Stillstand ein; doch war in den beiden folgenden Jahren die Zunahme desto grösser, so dass von 1874 bis 1881 die jährliche Zunahme etwa 10 000 Tonnen beträgt. Im Jahre 1881 betrug die Gesammtproduktion Europas 230 000 Tonnen, die von Nordamerika 30 000 bis 35 000 Tonnen. 100 Kilogrm. Zink kosteten Ende des Jahres 1881 in Breslau 32 bis 34 Mark (vgl. J. 1881. 151).

Nach P. Trasenter (Rev. univers.) stellt sich die Eisenproduktion (vgl. J. 1881. 145) auf 1000 Tonnen:

I. Roheisen.

	1870	1878	1879	1880	1881
Grossbritannien	6059	6483	6092	7872	8500
Vereinigte Staaten	1900	2337	2785	3895	4205
Deutschland	1390	2147	2226	2729	2900
Frankreich	1178	1152	1400	1725	1894
Belgien	565	519	453	608	631
Oesterr.-Ungarn	403	434	404	445	1500?
Russland	360	417	434	434?	
Schweden	300	340	344	405	
Die übrigen Länder	150	185	185	200	
Summe:	12305	14383	14323	18313	19700

Im Jahre 1882 wird diese Produktion nach Trasenter um etwa 000 Tonnen steigen, da die Leistungsfähigkeit der angeblasenen Hoch- in Grossbritannien 8 170 000 Tonnen, in den Vereinigten Staaten 50 000 Tonnen und im Zollverein 3 360 000 Tonnen beträgt.

II. Schmiedeisen.

	1870	1873	1879	1880
England (?)	2600	2500	1700	2000
Vereinigte Staaten	1170	1666	1856	2115
Deutschland	900	1310	1215	1358
Frankreich	670	940	875	985
Belgien	491	480	410	488
Oesterr.-Ungarn (?)	232	260	175	200
Schweden	260	290	290	290
Russland	214	213	236	252
Summe:	6530	7660	6757	7698

III. Stahlblöcke.

	1870	1878	1879	1880	1881
England	350	1096	1124	1414	1700
Vereinigte Staaten	64	735	944	1258	1570
Deutschland	170	570	582	762	950
Frankreich (?)	80	336	365	426	950
Belgien	9	115	110	120	138
Oesterr.-Ungarn	24	152	156	160	400?
Schweden	12	24	28	39	
Russland	8	95	210	210?	
Summe:	717	3123	3530	4383	5220

Die Stahlerzeugung vertheilt sich auf die verschiedenen Her- llungsarten:

Bessemerstahl	3 560 000 Tonnen
Offener Herdstahl	580 000 „
Tiegelstahl	240 000 „

Der Verbrauch des erzeugten Roheisens stellte sich annähernd wie gt:

	1879	1881
Produkt. an Roheisen in Tonnen	14 300 000	19 700 000
Verbr. der Stahlwerke	3 000 000	5 200 000
„ „ Schmiedeeisenhütten	7 500 000	9 000 000
„ „ Giessereien	4 000 000	5 500 000

Die Bergbau- und Hüttenproduktion Oesterreichs gl. J. 1881. 148) für 1881 beträgt:

	Tonnen		Tonnen
lderze	784,2	Arsenikerze	—
bererze	12 383,5	Uranerze	5,9
ecksilbererze	48 204,0	Wolframerze	62,5
pfererze	4 445,2	Chromerze	295,2
senerze	618 963,8	Schwefelerze	8 917,8
eierze	13 542,4	Alaun- u. Vitriolschiefer	81 151,8
ckel- und Kobalterze	40,0	Manganerze	9 109,7
nkerze	27 339,8	Graphit	13 379,2
nnerze	1 051,4	Asphaltstein	48,6
smutherze	13,6	Braunkohlen	8 961 498,3
timonerze	187,0	Steinkohlen	6 343 315,9

	Kilogrm.		Tonnen
Gold	18,6	Wismuth	0,58
	Tonnen	Antimon	83,96
Silber	31,36	Uranpräparate	3,2
Quecksilber	398,06	Schwefel	435,6
Kupfer	481,9	Schwefelkohlenstoff	177,9
Frischroheisen	337 843,6	Eisenvitriol	1 195,0
Gussroheisen	41 796,2	Vitriolstein	6 330,8
Blei	6 385,7	Schwefelsäure und Oleum	14 267,7
Glätte	2 996,1	Alaun	2 040,4
Zink	4 119,2	Mineralfarben (excl. der	
Zinn	39,4	Uranpräparate)	1 467,4

Die Bergwerksproduktion Belgiens im Jahre 1880 stellt sich auf:

Eisenerze (gewaschen)	253 499	Tonnen	im	Werthe	von	1 500 000	Mark
Bleierze	5 433	„	„	„	„	713 600	„
Zinkerze	38 863	„	„	„	„	1 793 600	„
Kiese	7 913	„	„	„	„	127 200	„

während das Mittel der letzten 10 Jahre betrug:

Eisenerze	427 553	Tonnen	im	Werthe	von	3 197 200	Mark
Bleierze	108 436	„	„	„	„	216 880	„
Zinkerze	45 418	„	„	„	„	2 176 520	„
Kiese	27 448	„	„	„	„	539 760	„

Der Rückgang der Produktion ist zum grössten Theile von der Einfuhr ausländischer, namentlich Luxemburger Erze herzuleiten.

Die Produktion der Hütten stellte sich auf:

Roheisen	608 084	Tonnen	im	Werthe	von	29 820 800	Mark
Schweiss- und Flusseisen	473 745	„	„	„	„	62 732 000	„
Blei	7 934	„	„	„	„	2 439 200	„
Zink	58 825	„	„	„	„	20 380 000	„

das 10jährige Mittel beträgt von:

Roheisen	556 786	Tonnen	im	Werthe	von	33 831 840	Mark
Schweiss- und Flusseisen	415 100	„	„	„	„	70 604 720	„
Blei	7 973	„	„	„	„	2 952 320	„
Zink	50 694	„	„	„	„	19 519 440	„

Die jährliche Kohlenförderung betrug im Mittel 15 033 215 Tonnen im Werthe von 158 425 630 Mark, dagegen im Jahre 1880 die Förderung 16 866 698 Tonnen, deren Werth sich auf 124 933 584 Mark oder auf 8 Mark für die Tonne bezifferte. Neben der inländischen Produktion wurden noch 917 033 Tonnen Kohlen und 19 217 Tonnen Koks eingeführt, dagegen 4 525 Tonnen Kohlen und 850 346 Tonnen Koks ausgeführt. Für Roheisen stellte sich die Einfuhr auf 209 794 Tonnen, der Export auf 13 051 Tonnen, woraus mit der eigenen Produktion sich ein Verbrauch im Inlande von 804 827 Tonnen herausstellt. Für Blei und Zink beträgt die Einfuhr bezw. 7046 und 1257 Tonnen, die Ausfuhr 13 476 bezw. 45 317 Tonnen.

Die Eisenproduktion Frankreichs (vgl. J. 1881. 144) stellte sich (nach Bull. du Comité des Forges) auf:

Verwandtes Brenn-material	1880 Puddel-eisen	1880 Giesserei-eisen und Gusswaaren erster Schmelzung	1880 Ge-sammt-Pro-duktion	1881 Puddel-eisen	1881 Giesserei-eisen und Gusswaaren erster Schmelzung	1881 Ge-sammt-Pro-duktion
	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
Koks . .	1 324 111	317 458	1 641 569	1 462 325	346 213	1 808 538
Holzkohle .	45 422	9 468	54 890	44 052	9 430	53 482
Gemischt .	12 819	16 015	28 834	15 143	17 698	32 841
insgesammt	1 382 352	342 941	1 725 293	1 521 520	373 341	1 894 861
			Zunahme	139 168	30 400	169 568

Von den Departements war Meurthe und Moselle am stärksten, mit 606 110 Tonnen betheiligt, dann folgt das Departement du Nord mit 239 419 Tonnen, Saône und Loire mit 173 647 Tonnen und Gard mit 139 637 Tonnen, während der Rest sich auf 31 Departements vertheilt.

Italien (Rev. univers. 1881. S. 476) lieferte im Jahre 1877 aus 65 Eisensteingruben 237 931 Tonnen Erze (Elba 132 527 Tonnen); an Gusseisen 26 000 Tonnen, Schmiedeeisen und Stahl je 50 000 Tonnen. Die Eiseneinfuhr betrug 150 000 Tonnen. Kupfererze in Toskana, Agordo und Val d'Aoste aus 17 Gruben mit 24 022 Tonnen Produktion und 1 806 435 Frcs. Werth wurden fast sämmtlich ausgeführt und nur wenig verarbeitet zu Agordo und Valpellina in Piemont und zu Briglia und Accesa in Toskana. Bleierze, mehr oder weniger silberhaltig, werden hauptsächlich zu Monteponi und Monte vecchio in Sardinien gewonnen. Die Produktion im J. 1877 betrug 364 682 Tonnen von 4 500 000 Frcs. Werth. Es gibt nur 4 Bleihütten, 2 in Sardinien, 1 zu Bottino und 1 zu Pertusola, welche 5500 Tonnen Blei und Glätte liefern, sowie 5500 Kilogrm. Silber. Zinkerze finden sich als reiche Galmeie hauptsächlich in Sardinien und in der Lombardei; Produktion 88 843 Tonnen von 4 500 000 Frcs. Werth. Es gibt in Italien keine Zinkhütte und kein Zinkwalzwerk wegen Mangels an Brennmaterial. Kohlen und zwar Anthracit im Thale von Aosta (2000 Tonnen), tertiäre Lignite zu Monte-Massi, Rufoli u. a. (100 000 Tonnen) und Torf (90 000 Tonnen).

Mineral- und Hüttenproduktion Schwedens (Iron 19 S. 164) (in Tonnen zu je 1016 Kilogrm.)

	1876	1877	1878	1879	1880
Eisenerze . . .	772 000	725 000	600 000	630 000	750 000
Raseneisenstein .	8 850	5 320	4 817	2 800	5 000
Roheisen . . .	338 000	335 000	327 000	330 000	400 000
Stahl	23 600	24 300	25 400	27 100	36 730
Silber- und Bleierz	9 300	9 500	8 400	14 400	12 000
Silber	78	94	124	133	130
Kupfererze . . .	27 500	33 200	25 500	28 000	28 830
Kupfer	883	843	1 065	800	1 700
Nickelerze . . .	7 400	6 400	384	—	—
Nickel	43	70	58	7	—
Nickelspeise . .	33	25	29	5	—
Blei	42	30	49	40	193
Zinkerze . . .	34 720	39 767	40 000	53 000	43 000
Kobalterz . . .	99	297	711	220	328
Manganerz . . .	659	803	382	314	1 360
Pyrit	1 760	1 780	17	620	1 450
Schwefel . . .	188	170	121	290	250
Kohle	154 000	207 000	185 000	203 000	201 000
Gold . Kilogrm.	6,3	4,5	10	3,2	5,5

Im Jahre 1880 hatte Schweden 193 Hochöfen; Steinkohlen werden nur in der Statthalterei Malmöhus gefördert.

Die Produktion des Berg- und Hüttenwesens Grossbritanniens (vgl. J. 1881. 143) stellt sich nach R. Hunt auf Tonnen (1016 Kilogrm.):

	1879	1880	1881
Kohle . . .	134 008 228	146 818 622	154 184 300
Eisenerze . .	14 379 735	18 026 050	17 446 065
Zinnerze . .	14 665	13 738	12 898
Kupfererze .	51 032	52 118	52 556
Bleierze . .	66 877	72 245	64 702
Zinkerze . .	22 200	27 548	35 527
Schwefelkies .	20 276	31 708	43 615
Manganerze .	816	2 839	2 884
Arsenikerze .	5 492	5 738	6 156
Thon . . .	2 878 489	3 062 544	2 401 421
Salz	2 558 368	2 645 000	2 298 220
Roheisen . .	5 995 337	7 749 233	8 144 449
Zinn . . .	9 532	8 918	8 615
Kupfer . . .	3 462	3 662	3 875
Blei	51 635	56 949	48 587
Zink . . .	5 554	7 162	14 947

Von den im Jahre 1881 bestehenden 933 Hochöfen waren (Engin. Mining Journ.) 565,5 im Betriebe, und zwar 377,25 in England, 73,5 in Nord- und Süd-Wales und 114,75 in Schottland. Dieselben verhütteten 20 249 263,3 Tonnen Eisenerze (gegen 21 086 740 Tonnen im Vorjahre) und producirten 8 144 449 Tonnen Roheisen, wobei 17 484 990 Tonnen Kohle verbraucht wurden. Die Roheisenerzeugung vertheilt sich wie folgt:

	Hochöfen Bestand	Hochöfen im Betriebe	Roheisen Tonnen	Kohlenverbrauch im Ganzen Tonnen	Kohlenverbrauch für 1 Tonne Tonnen
England:					
Northumberland	6	2	841 834	1 705 895	2,025
Durham	72	33,5			
Yorkshire, Nord-,	91	81	1 792 217	3 697 911	2,0625
„ West-,	46	25	256 300	646 359	2,5125
Derbyshire	57	42	367 614	964 042	2,6
Lancashire	49	35	692 127	1 263 507	1,8125
Cumberland	55	43,5	924 610	1 807 857	1,975
Shropshire	24	10	79 412	230 986	2,9
Nord-Staffordshire	37	25	273 532	505 040	1,85
Süd- „	135	46,25	374 321	850 455	2,275
Nordhamptonshire	23	17	189 841	459 288	2,625
Lincolnshire	21	14	187 937	431 000	2,3
Gloucestershire	9	2	30 906	69 222	2,25
Wiltshire	3	1			
Hampshire	1	0			
Somersetshire	1	0			
Zusammen England	630	377,25	6 010 651	12 631 562	2,15
Nord-Wales:					
Denbigshire	8	4	46 833	113 794	2,4
Flintshire	3	3			
Süd-Wales:					
Anthracit-Hochöfen	11	2,5	383 688	797 673	2,075
Steinkohlendistrikte:					
Glamorganshire	78	29			
Monmouthshire	52	35	527 277	1 135 476	2,13775
Zus. Nord- u. Süd-Wales	152	73,5	957 798	2 046 943	2,13775
Schottland:					
Ayrshire	43	32,75	397 990	2 806 485	—
Lanarkshire	88	77	737 248		
Fifeshire	6	0	40 762		
Linlithgowshire	9	3			
Stirlingshire	4	2			
Argyleshire	1	0			
Zusammen Schottland	151	114,75	1 176 000	2 806 485	2,3875
In Grossbritannien 1881	933	565,5	8 144 489	17 484 000	2,15
Gegenüber 1880	924	567,5	7 749 283	16 982 629	2,1875

Trotz der geringeren Anzahl betriebener Hochöfen wurden daher 1881 um 395 256 Tonnen Roheisen mehr erzeugt als im Vorjahre, wobei der Kohlenverbrauch für 1 Tonne um 0,0375 Tonnen geringer war. Der Roheisenexport umfasste 1881 1 480 196 Tonnen gegen 1 681 629 im Jahre 1880, und zwar gingen nach:

	1881	1880
Russland	141 415 Tons	152 966
Deutschland	264 423	247 874
Holland	219 061	190 026
Belgien	80 421	116 628
Frankreich	149 705	99 036
Vereinigte Staaten . .	379 784	612 013
Britisch-Nord-Amerika .	36 867	54 748
Andere Länder . . .	196 520	158 338

Amerikanische Eisen- und Stahlwerke. Nach dem Bulletin der Amerikanischen „Iron and Steel-Association" betrug am 25. Juli 1882 die Zahl der Hochöfen 686, am 1. März 1880 dagegen 697, was anscheinend eine Abnahme von 11 Oefen ergibt, obwohl 44 Oefen 1880 im Bau begriffen waren, gegen 30 im Jahre 1882. Die Abnahme in der Zahl der Oefen rührt davon her, dass sehr viele Oefen, welche schon so lange nicht mehr in Betrieb sind, dass keine Aussicht dazu mehr vorhanden ist, in die Liste der verlassenen Oefen aufgenommen wurden. Die Zahl der Hochöfen gibt jedoch keinen Anhaltspunkt für deren Leistungsfähigkeit, welche jetzt 8 000 000 Netto-Tonnen (S. 214) das Jahr beträgt, gegen 6 500 000 Tonnen am 1. März 1880. Die grosse Zunahme kommt, wie wohl erwartet werden konnte, auf Rechnung der Koks-Oefen, deren Produktion von 2 825 000 Tonnen auf 4 125 000 Tonnen stieg. Die Classification der Hochöfen nach dem verwendeten Brennmaterial zeigt nur eine geringe Veränderung. Es sind jetzt vorhanden: 210 Koks-, 225 Anthracit-, 250 Holzkohlenhochöfen. 1. März 1880: 203 Koks-, 228 Anthracit-, 266 Holzkohlenhochöfen; ferner wird gegenwärtig 1 Gashochofen gebaut.

Die Anzahl der Walz- und Stahlwerke ist in der angegebenen Periode von 382 auf 393 gestiegen; 16 werden gegenwärtig gebaut, gegenüber 10 im Jahre 1880. Die Produktionsfähigkeit der Walzwerke an fabricirtem Eisen und Stahl belief sich damals auf 5 250 000 Tonnen und beträgt jetzt 7 000 000 Tonnen, so ist z. B. die Produktion von Schienen von 2 150 000 Tonnen auf 3 110 000 Tonnen gestiegen. Die Zahl der Schienenwerke beträgt 80, sie hat um 7 gegen 1880 abgenommen. Die Anzahl der Puddelöfen beträgt 5018 einfache Oefen, gegen 4467 i. J. 1880, Wärmeöfen 2598 gegen 2419 in 1880.

Bessemer-Stahlwerke gibt es jetzt 14, früher 11, und Stahlwerke mit offenem Herdprocess 27 anstatt 22, während die Anzahl der Tiegel-Stahlwerke 35 geblieben ist. Ein Bessemer-Stahlwerk und 5 Stahlwerke mit offenem Herdprocess werden gegenwärtig gebaut. Die fertigen Bessemer-Stahlwerke und die im Bau begriffenen können jährlich 2 250 000 Tonnen Ingots produciren, während am 1. März 1880 die damals vorhandenen Werke nur 1 750 000 Tonnen lieferten. 1880 waren 22 Converter vorhanden, 10 weitere wurden gebaut; jetzt gibt es 36, und 2 sind in Arbeit. Die Stahlwerke mit offenem Herdprocess hatten 1880 33 Siemensöfen, jetzt gibt es 51 fertige und 10 werden ge-baut. Die Leistungsfähigkeit der Stahlwerke mit offenem Her

einschliesslich der neu hinzukommenden wird 500 000 Tonnen betragen, während sie 1880 sich nur auf 275 000 Tonnen belief. Die Anzahl der Tiegel auf den Tiegel-Stahlwerken ist von 3080 auf 3490 gestiegen, die jährliche Produktionsfähigkeit von 90 000 auf 105 000 Tonnen. Es gibt jetzt 72 Frischfeuer, welche Schmiedeeisen aus Eisenerzen herstellen, gegen 69 im Jahre 1880; die jährliche Leistungsfähigkeit ist aber von 85 000 auf 75 000 Tonnen gesunken. Stahl-Schmelzöfen zur Verarbeitung von Schrott- und Roheisen gibt es 52 und 1 im Bau, gegen 59 am 1. März 1880; die jährliche Leistungsfähigkeit beträgt 70 000 Tonnen, 10 000 Netto-Tonnen weniger als 1880.

Die Kupferproduktion (anscheinend „Mineral" S. 136) am Oberen See im Jahre 1881 betrug Tons (S. 214):

Calumet	19 462,18	Huron	149,61
Quincy	3 407,58	Mass	310,38
Osceola	2 403,26	Ridge	117,73
Atlantic	1 815,88	Nonesuch	104,25
Franklin	1 614,08	Cliff	25,10
Pewabic	1 123,65	Minnesota	17,62
Allouez	1 003,25	Ogima	8,11
Central	950,65	Flint Steel	3,28
Copperfalls	459,12	Aztec	5,75
Hancock	446,23	Adventure	4,66
Phönix	305,43	Evergreen	0,50
Conglomerate	235,71	Verschiedene, etwa	200,00
		Insgesammt	34 174,01

Die Kupferproduktion der Vereinigten Staaten in Nordamerika im Jahre 1881, einschliesslich der Erzeinfuhr, schätzt das „Iron Age" [1]) wie folgt:

	Pounds	= Tonnen
Michigan	53 000 000	24 040,8
Maine	100 000	45,4
Maryland	100 000	45,4
Missouri	200 000	90,7
North Carolina	2 000 000	907,2
Pennsylvanien	500 000	226,8
Vermont	2 500 000	1 134,0
Arizona	8 000 000	3 628,8
Colorado	1 750 000	793,8
Californien	500 000	226,8
Idaho, Utah und Montana	1 750 000	793,8
Neu-Mexiko	500 000	226,8
Georgien	50 000	22,7
Nevada	250 000	113,4
Einfuhr von Kupferkies Canada	500 000	226,8
	71 700 000	32 523,2

1) ... Age ... terr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen

Hiervon wurde der weitaus grösste Theil in den Vereinigten Staaten selbst verbraucht; nur 7 000 000 Pounds (3175,2 Tonnen) kamen zur Ausfuhr (vgl. J. 1881. 150).

Nach dem Rechenschaftsbericht über die Carl Borromaei-Silber- und Bleihauptwerke zu Pribram[1]) in den Jahren 1879 bis 1881 sind in dieser Periode die 8 Fortschaufelungsöfen um 1 vermehrt, den bestehenden grossen Treibherden sind noch 2 solche Herde hinzugefügt unter Herstellung einer oberirdischen Windleitung. Der Silberraffinirofen wurde für Steinkohlenbetrieb eingerichtet. Es soll noch ein fünfter Rundofen mit 8 Formen gebaut und die Nutzung der Gichtgase zur Dampfkesselheizung versucht werden. Das raffinirte Werkblei, wie es seit 1881 durch Pattinsoniren gesaigerter Bleie und nachherige Raffinirung der Pattinsonarmbleie erzeugt wird, enthält nur gegen 0,010 Proc. fremde Bestandtheile (S. 150). Durch Umschmelzen des Antimonbleies und Behandeln desselben mit Wasserdampf wird ein wegen seiner Reinheit und Gleichartigkeit im Antimongehalte stark gesuchtes Produkt erhalten, welches nach Abschlag der Umschmelz- und Raffinirkosten um etwa 4 Gulden für 100 Kilogrm. höher bezahlt wird. Die in den 3 Jahren zur Einlösung gekommenen Erze mit Ausschluss der als Zuschlag gelieferten Spatheisensteine hatten nach H. Dietrich nachstehende Zusammensetzung, und zwar (I) Gesammterze für 1879, (II) einzelne Bestimmungen des Gesammterzes für 1880, (III) Gesammtgefälle für 1881:

	I	II	III
Schwefelblei	54,28	52,46	51,72
Schwefelkupfer	0,10	—	0,09
Schwefelsilber	0,333	0,337	0,33
Schwefelantimon (Sb_2S_3)	1,34	—	1,10
Schwefelzinn	0,026	—	0,03
Zweifachschwefeleisen	3,56	—	3,99
Schwefelzink	9,24	10,25	11,00
Arseneisen (Fe_2As_3)	0,73	—	0,63
Kohlensaures Eisenoxydul	10,56	—	10,49
„ Manganoxydul	1,50	—	1,69
Kohlensaurer Kalk	2,26	—	2,38
Kohlensaure Magnesia	1,35	—	1,22
Thonerde	1,85	—	2,05
Kieselsäure	13,20	14,26	13,90
Summe	100,329	—	100,62

Die Betriebsresultate der dreijährigen Zeitperiode im Vergleiche zum Jahre 1878 sind aus Folgendem ersichtlich (1 Ctr. = 100 Kilogrm.):

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 484.

Materialverbrauch.		1878	1879	1880	1881
Zerkleinerung. Stein- und Braunkohlenverbrauch bei der Dampfmaschine für 100 Ctr. Erz	Ctr.	14,35	14,73	14,06	11,30
Stein- und Braunkohlenverbrauch zum Rösten der Erze in Flammöfen für 100 Ctr. Erz	Ctr.	32,20	33,80	35,62	35,87
Schmelzen. Ordinäre Arbeit.					
Holzkohlenverbrauch für 100 Ctr. Erz	hl	131,51	124,64	78,63	56,13
Koksverbrauch „ „ „ „	Ctr.	26,13	24,62	32,76	40,00
Holzkohlenverbrauch „ „ „ Beschickung	hl	38,9	36,49	23,73	16,18
Koksverbrauch „ „ „ „	Ctr.	7,73	7,21	9,89	11,97
Roheisenverbrauch „ „ „ Erz	„	3,80	3,77	3,79	3,77
Kiesabbrände „ „ „ „	„	8,62	6,99	6,40	6,85
Kalkstein u. Kalkspath „ „ „ „	„	7,98	10,35	10,83	11,18
Spatheisenstein „ „ „ „	„	3,32	2,84	1,81	0,45
Eisenfrischschlacken „ „ „ „	„	4,14	5,78	10,29	15,18
Abtreiben und Feinbrennen. Brennmateriale für 100 Ctr. Werkblei:					
Weiches Scheitholz	rkm	0,25	0,23	0,13	—
Stein- und Braunkohle	Ctr.	19,80	20,22	18,49	19,10
Pattinsoniren. Steinkohlenverbrauch für 100 Ctr. verarbeitetes Blei	„	20,02	27,03	24,87	19,26

Gestehungskosten.	1878 fl.	kr.	1879 fl.	kr.	1880 fl.	kr.	1881 fl.	kr.
Zerkleinerung für 100 Kilogrm.		26,63		27,70		24,22		27,73
Röstkosten „ „ „		72,70		72,75		72,84		72,15
Schmelzkosten „ „ „	1	76,17	1	71,30	1	64,62	1	76,72
Abtreibkosten „ „ „	1	03,03		98,31		92,78		83,95
Pattinsoniren „ „ „		93,81		98,66		73,87		70,40
Summarische Kosten für 100 Kilogrm. verarbeitetes Erz	3	63,52	3	60,43	3	44,71	3	36,72
Die Gestehungskosten für 1 Kilogrm. Feinsilber	12	79,51	12	48,80	12	72,52	12	90,07

Summarische Metallabgänge.		1878	1879	1880	1881
Für 100 Kilogrm. des in den Erzen enthaltenen Silbers	Kilogrm.	0,914	0,975	1,414	1,944
„ „ „ „ „ „ „ „ Bleies	„	10,32	12,66	15,66	16,72

Quecksilber. Nach J. B. Bandol[1]) betrug die Quecksilberproduktion Californiens im Jahre 1881 (vgl. J. 1880. 204):

New-Almaden	26 060	Flaschen zu je 34,69 Kilgr.
Sulphur Bank	11 152	
Great Western	6 241	
Napa Cosolidated	5 552	
Guadalupe	5 228	
New-Idria	2 775	
Reddington	2 194	
Great Eastern	1 065	
Cloverdale	208	
Verschiedene Hütten	376	
Gesammt	60 851	

oder 2111,5 Tonnen. Ausgeführt wurden von San Francisco aus 45 799 Flaschen. Spanien lieferte im gleichen Jahre 50 353 Flaschen (zu je 34,5 Kilogrm.) oder 1737 Tonnen. Die Gesammtproduktion von Quecksilber in Californien betrug in den Jahren 1850 bis 1880 41 539 Tonnen und lieferte hiervon New-Almaden allein 24 662 Tonnen.

Nach M. V. Lipold[2]) hat das Quecksilberwerk Idria in Krain in den Jahren 1830 bis 1880 8212,2 Tonnen Quecksilber erzeugt. Idria hat jedoch in den letzten Jahren die Quecksilbererzeugung wesentlich erhöht; sie betrug in den 14 Jahren 1867 bis 1880 5613,3 Tonnen, d. h. jährlich 358 Tonnen und ist in den letzten 30 Jahren von 140 auf 419 Tonnen gestiegen.

Nach L. Bidou (S. 167) betrug die Quecksilbergewinnung Italiens am Mont Amiata:

Jahr	Quecksilber Kilogrm.	Werth von 1 Kilogrm. in Francs	Jahr	Quecksilber Kilogrm.	Werth von 1 Kilogrm. in Francs
1860	3 500	6	1870	15 600	6
1861	3 500	6	1871	20 500	7
1862	3 500	6	1872	20 600	7
1863	3 500	6	1873	25 400	9
1864	3 000	6	1874	30 289	9
1865	3 500	6	1875	79 500	7,5
1866	3 500	6	1876	97 400	7,5
1867	5 300	5,5	1877	105 519	7
1868	5 250	5	1878	120 563	4,8
1869	5 850	5	1879	129 600	5

1) Engineering and Min. Journ. 33 S. 133.
2) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 84.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefel.

Schwefelvorkommen in Oberschlesien[1]). Das vereinzelte Vorkommen von Schwefel in Oberschlesien in den Hohlräumen von Kalk und Gyps, namentlich bei Czernitz und Pschow auf dem rechten Oderufer, ist schon lange bekannt. Im Jahre 1879 wurde in der Nähe von Pschow auf Steinkohlen geschürft, wobei die Unternehmer in 160 Meter Teufe das Vorkommen von gediegenem Schwefel erkannten und den Gedanken fassten, darauf zu muthen. Zwei in der Nähe angesetzte Bohrlöcher und neue weitere in der Nähe von Kokoschütz ergaben in geringer Teufe eine Mächtigkeit der Schwefel führenden Kalkmergel von 0,5 bis 7 Meter. Althans bezeichnete dieses dem Miocän angehörende Schwefelvorkommen als sehr werthvoll (vgl. J. 1879. 271). Das ganze, zwischen 0,5 und 7 Meter Mächtigkeit schwankende Flötz hat ein nordöstliches Einfallen von 3 bis 4^0 und scheint nach den Bohrresultaten frei von Störungen in bedeutender Ausdehnung abgelagert zu sein. Wie angedeutet, besteht in dieser Ablagerung einige Uebereinstimmung mit der von Swoszowice, doch ist die Art des Schwefelvorkommens in dem Mergel beider Ablagerungen durchaus verschieden: hier tritt der Schwefel in oft recht mächtigen Schwefellamellen auf, während er in Swoszowice den Mergel nur imprägnirt und linsenförmige Concretionen darin bildet. Noch weniger Uebereinstimmung zeigt das Vorkommen mit dem in allen anderen Formationen, besonders im Gyps, auftretenden Schwefel, z. B. im oberen Jura an der Porta Westfalica, im Gyps des Zechsteins u. s. w. Es scheint, dass das Vorkommen am Meisten dem von Sicilien zwischen Gibellina und Centuripe ähnelt; hier findet sich der Schwefel auch zwischen Pflanzenreste enthaltendem Thon, Gyps, Mergel u. s. w. und ist nachweislich unter Meerwasser aus Schwefelwasserstoff entstanden. Die dortige Ablagerung gehört nach Naumann ins Gebiet der Nummuliten-Formation, also ins Eocän, nach

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1882 S. 264.

Pinteville ist sie pliocän, während Gravina sie für oberstes Eocän oder unterstes Miocän anspricht. Uebereinstimmend ist das Auftreten der Schwefelwasserstoffquellen, welche sich hier wie dort an der Luft zersetzen und Schwefel absetzen.

Da in Oberschlesien noch keine Extractionsanstalt für die Schwefelerze errichtet ist, so ist auch der Bergbau auf denselben bisher nur ein schwacher gewesen; in Zeit von 2 Jahren sind im Ganzen etwa 1500 Tonnen Stufferze mit 25 bis 30 Proc. Schwefelgehalt und etwa 5000 Tonnen arme Erze mit 5 bis 8 Proc. Gehalt gefördert worden und liegen auf der Halde. Der Förderschacht besitzt eine Teufe von 35 Meter; das Schwefelflötz ist bei 29 Meter angefahren und ungefähr 150 Meter weit streichend in einer Fläche von 10 000 Quadratmeter ausgerichtet worden. Die Wasserzuflüsse sind sehr gering, so dass sie ein Pulsometer wältigt; die Förderung wird durch eine Locomobile bewirkt. Die Gewinnungskosten der Erze sind bei den niedrigen Arbeitslöhnen und den billigen Holz- und Steinkohlenpreisen der Gegend äussert gering, sie betragen für 1 Quadratm. Abbau Alles in Allem 4,62 Mark, welche Summe durch Grossbetrieb sich natürlich noch ermässigen würde. Zur Gewinnung verkäuflichen Schwefels handelt es sich aber darum, ein geeignetes Extractionsverfahren anzuwenden. Eine Zeit lang wurde daran gedacht, den Schwefel durch nasse Aufbereitung abzuscheiden, die enge Vermischung des Schwefels mit Substanzen von wenig verschiedenem specifischen Gewicht nöthigten aber davon Abstand zu nehmen, und man begnügt sich daher vorläufig mit Handscheidung. In Aussicht wurde ferner genommen, den Schwefel durch Wasserdampf aus den Erzen zu schmelzen, da die sonstigen unwirthschaftlichen Sicilianischen Methoden, z. B. der Doppione- und Calcarone-Process (vgl. J. 1866. 104), wobei nur etwa 15 Proc. Schwefel gewonnen und die Vegetation auf grosse Entfernungen hin zerstört wird, unmöglich aufgenommen werden konnten (vgl. J. 1863. 191). — Der erste Apparat zur Gewinnung des Schwefels aus armen Erzen mittels Wasserdampf wurde 1859 von Gill construirt, Thomas verbesserte ihn, so dass 90 Proc. des Schwefels gewonnen wurden. Aehnliche Apparate mit nur geringen Abweichungen sind die von Brunfaut (vgl. J. 1861. 148), Zanolini, von der Société Milanaise und von der Société de Girgenti. Die Gewinnungkosten belaufen sich bei diesem letzten Apparate für 100 Kilogrm. Schwefel auf 6 Frcs. Ein modificirter Apparat von Brunfaut und Thomas arbeitet zu grosser Zufriedenheit in Mulino bei Rom. Es hat sich aber gezeigt, dass gewisse Schwefelerzlagen, welche gerade aus dem schönsten gediegenen Schwefel bestehen, selbst bei 300° im überhitzten Dampf unschmelzbar sind. Mit einem nach dem Verfahren von Gerlach (vgl. J. 1879. 268) erbauten Versuchsapparat in Kokoschütz wurde der Schwefel zwar ungemein schnell ausgeschmolzen, leider aber condensirte er sich nur in fein zertheilter Gestalt und konnte aus der Schwefelmilch nur schwer niedergeschlagen werden. Ferner [illegible]nden Verluste durch Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel-

kohlenstoff, Schwefligsäure, Pentathionsäure und ähnlichen Verbindungen, welche bei ungenügender Dichtung die Arbeiter belästigen; auch ballten sich die Erdmassen in den Kesseln zu grossen Klumpen zusammen, welche den Schwefel nur schwer abgaben, kurz, die Uebelstände häuften sich derartig, dass man von einer Destillation mittels überhitzten Wasserdampfes absehen musste, um sich nunmehr der Extraction mittels Schwefelkohlenstoff zuzuwenden. — Der Schwefel wird durch Schwefelkohlenstoff aus schwefelhaltigen Mergeln erfahrungsgemäss mit grosser Leichtigkeit und auffallender Wärmeentwickelung vollkommen gelöst. In Swoszowice wurde nach dieser Methode zu grösster Zufriedenheit gearbeitet (vgl. J. 1879. 272); die Kosten sind so gering, dass daselbst jetzt, nachdem das Schwefellager vollkommen ausgebeutet ist, noch mit Vortheil alte Halden, welche etwa 3 Proc. Schwefel enthalten, zu Gute gemacht werden. Darnach wird sich voraussichtlich in nächster Zeit eine bedeutende Industrie, welche auf dem Schwefelkohlenstoff-Extractionsverfahren beruht, mitten in der ärmsten Gegend Oberschlesiens entwickeln. Dieselbe dürfte im Stande sein, den grössten Theil des Schwefelbedarfes Deutschlands zu verhältnissmässig sehr billigen Preisen zu produciren.

In Italien[1]) sind gegenwärtig gegen 300 Schwefelbergwerke im Betriebe, und zwar 275 auf Sicilien, 20 in der Romagna, 3 im Neapolitanischen und 2 im ehemaligen Kirchenstaate. Die Gewinnung geschieht fast durchweg auf die primitivste Art durch Ausschmelzen des Schwefelminerals mit brennendem Schwefel, wobei man in Sicilien einen durchschnittlichen Verlust von etwa 50 Proc. des Gesammtschwefels, in der Romagna einen solchen von etwa 43 Proc. erleidet. Andere Gewinnungsarten, wie Anwendung geschlossener eiserner Schmelzcylinder oder überhitzter Wasserdämpfe, haben sich nur auf sehr wenigen Werken Eingang verschaffen können. Die Gesammtproduktion an Schwefel betrug in den letzten Jahren durchschnittlich etwa 400 000 Tonnen im Werthe von gegen 40 Millionen Frcs. (vgl. J. 1865. 219).

Die Schwefellager in Utah und Nevada bespricht J. C. Russel[2]), — F. L. Bartlett[3]) die Pyritgewinnung in Neu-England, besonders der Capelton- (Canada) und Milan-Gruben (New-Hampshire), welche monatlich 4800 Tonnen Kies liefern. Diese Pyrite haben im Vergleich mit anderen folgende Zusammensetzung:

	Milan	Capelton	Tharsis	San Domingo	Irland
Schwefel . . .	50,36	42,50	47,50	49,80	44,20
Eisen	41,67	35,80	41,92	43,55	40,52
Kupfer	1,83	3,10	4,21	3,20	0,90
Zink	3,48	—	0,22	0,35	3,51
Blei	0,24	—	1,52	0,93	1,50
Arsen . . .	—	—	0,38	0,47	0,33
Unlösliches . . .	2,42	18,60	4,42	1,70	9,39

1) Chem. Zeit. 1882 S. 691.
2) Oil and Drugg News 1882 S. 7.
3) Engineering and Min. Journ. 34 S. 30.

Im Preussischen Staate wurden im Jahre 1881 124 925 Tonnen Schwefelkies gewonnen (vgl. S. 218).

Flüssigkeitseinschlüsse in Sicilianischen Schwefelkrystallen. Nach O. Silvestri[1]) zeigen Schwefelkrystalle von der Schwefelgrube del Pozzo in Valguarnera Einschlüsse von farbloser Flüssigkeit, wechselnd mit Gasblasen. Die geruchlose, neutrale Flüssigkeit hinterliess 0,1033 Proc. Rückstand, welcher aus 53,527 Proc. Chlornatrium, 1,342 Proc. Chlorcalcium und 45,131 Proc. Natriumsulfat bestand, mit Spuren von Kalium, Strontium und Baryum.

Bestimmung kleiner Mengen Arsen im Schwefel. Statt des bisher üblichen Verfahrens der Arsenbestimmung durch Lösen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff und Untersuchung des Rückstandes auf Arsenik zieht H. Schäppi[2]) das Schwefelarsen mit verdünntem Ammoniak aus. Zu diesem Zweck übergiesst man 10 Grm. des fein gepulverten Schwefels mit heissem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure, filtrirt nach einiger Zeit die Chlorcalcium und Calciumsulfat haltige Lösung ab und wäscht gut aus. Man übergiesst den Schwefel nun mit Wasser von 70 bis 80°, fügt etwas reines Ammoniak hinzu und filtrirt die nunmehr alles Schwefelarsen enthaltende Lösung ab. Für ganz genaue Bestimmungen versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat und fällt damit allen im Schwefelarsen vorhandenen Schwefel als Schwefelsilber, säuert mit Salpetersäure an, filtrirt und wäscht aus. Der Niederschlag von Schwefelsilber wird in warmer Salpetersäure gelöst und als Chlorsilber bestimmt, wobei 6 Mol. AgCl 1 Mol. As_2S_3 entsprechen. Weniger genau, aber rascher auszuführen ist die maassanalytische Bestimmung. Man neutralisirt die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens genau mit reiner Salpetersäure, verdünnt stark und titrirt mit Zehntelnormalsilber, bis ein Tropfen der Lösung mit neutralem Chromat nicht mehr gelb bleibt, sondern gebräunt wird. Der chemische Vorgang bei dieser Bestimmung lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken: $As_2S_3 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O = (NH_4)_3\,AsO_3 + (NH_4)_3\,AsS_3$ und $(NH_4)_3\,AsO_3 + (NH_4)_3\,AsS_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_3 + 3\,Ag_2S + 6\,NH_4NO_3$ (bez. $2\,AsS_3 + 6\,NH_3 + 6\,HO = 3\,NH_4O, AsO_3 + 3\,NH_4S, AsS_3$ und $3\,NH_4O, AsO_3 + 3\,NH_4S, AsS_3 + 6\,(AgO, NO_5) + 6\,HO = 2\,(AsO_3, HO) + 6\,AgS + 6\,(NH_4O, NO_5)$). 1 Kubikcentim. Silberlösung entspricht demnach bei Anwendung von 10 Grm. Schwefel 0,041 Proc. As_2S_3. Entgegen der allgemeinen Ansicht, Arsen haltiger Schwefel sei röthlich, Arsen freier gelb und weissgelb gefärbt, ist nach Schäppi sattgelber Schwefel gewöhnlich Arsen haltig. Die zuweilen auftretenden röthlichgelben Flecken sind als eingetrocknete Schwefellauge zu betrachten.

Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten empfiehlt F. Böckmann[3]) das Aufschliessen mit chlorsaurem Kalium und Soda

1) Gazz. chim. Ital. 12 S. 7.
2) Chem. Industrie 1881 S. 409.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1882 S. 90.

(vgl. J. 1880. 225). 0,5 Grm. fein gepulverter Pyrit wird in einer grossen Platinschale mit 25 Grm. der bekannten Mischung von 6 Theilen kohlensaurem Natrium und 1 Theil chlorsaurem Kalium mittels eines Platinspatels vermengt und das Gemenge durch gelindes Reiben mit einem an einem hölzernen Stiel befestigten Achatpistill noch zu einem innigeren gemacht. Alsdann schmelzt man über dem Gebläse. Die wässerige Lösung der Schmelze wird, um Verspritzen sicher zu vermeiden, zunächst in ein Becherglas gegossen und von da in ein hohes, überschüssige Salzsäure enthaltendes zweites Becherglas filtrirt. Nach dem Auswaschen wird die erwärmte Lösung mit heissem Chlorbaryum gefällt, einige Zeit auf dem Sandbade gelinde erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden ist, und alsdann direkt filtrirt. Nach demselben Verfahren werden bereits in Schwefelsäurefabriken die Kiesabbrände auf ihren Schwefelgehalt untersucht, und zwar etwa 2 Grm. fein gepulverte Abbrände auf 20 bis 25 Grm. der Chloratmischung.

Schwefelsäure und Schwefligsäure.

Einen Ofen zum Verbrennen von Schwefel beschreibt A. de Hemptinne[1]). Der geschmolzene Schwefel fliesst vorn durch eine breite Rinne ein, die Verbrennungsgase werden mittels Luftstrahlgebläse abgesaugt. — Der Pyritofen von J. Mason (vgl. J. 1881. 162) ist ein wenig abgeändert (Engl. P. 1881 Nr. 1788).

Nach Chance[2]) wurden nach England eingeführt:

	1880	1881	
Rohschwefel . . .	46 896	40 561	Tonnen engl. (S. 214)
Pyrit	657 867	542 046	

mithin im Jahre 1881 bedeutend weniger als im Vorjahre. Von dem Schwefel wird natürlich ein grosser Theil für Schiesspulver und andere Zwecke verbraucht; aber auch Schwefelsäure wird in England noch in grossem Maassstabe aus Rohschwefel gemacht, da manche Fabrikationszweige, wie die Fabriken von schwefelsaurem Ammoniak, von organischen Säuren, von Weissblech, die Bleichereien u. dgl., die Pyritsäure durchaus nicht brauchen wollen, zum Theil auch wohl nicht können. Von der Pyritsäure wird ein sehr grosser Antheil (den Lunge[3]) sehr nahe auf $^1/_3$ der ganzen Produktion schätzt) zur Darstellung von künstlichen Düngemitteln gebraucht. Die zur Zersetzung von Kochsalz verwendete Menge Säure lässt sich aus den für diesen Zweck verbrauchten Mengen Salz berechnen, welche für das Jahr 1880 = 700 016, für 1881 = 675 099 betrug, im Mittel also 687 500 Tonnen. Da man annimmt, dass man mit der Säure von 1 Tonne spanischen Kieses etwa

1) Bullet. du Musée de l'Industr. Belg. 1882 S. *5.
2) Journ. Soc. of Arts 1882 S. 724.
3) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 337.

1,75 Tonnen gewöhnlichen (d. i. des in England verwendeten feuchten) Salzes zersetzen kann, so entspricht obiges einer Menge von 392 890 Tonnen Pyrit als Jahresdurchschnitt für 1880 und 1881. Ein Theil des Sulfates wird natürlich als solches, namentlich zur Glasfabrikation, verwendet; aber nach Chance (einer der grössten englischen Glasfabrikanten) höchstens etwa 40 000 Tonnen, so dass etwa 350 000 Tonnen Pyrit für die zur Fabrikation von Leblanc-Soda dienende Säure übrig bleibt. Der Werth dieses Pyrites ist, zu 24 Schilling „ex ship", 420 000 Pfund Sterling und die Ausladekosten, Frachten u. dgl. erhöhen diese Summe noch ganz erheblich. Der dadurch repräsentirte Schwefel geht in der Sodafabrikation, wenn keine Regeneration aus den Rückständen stattfindet, ganz verloren, und zwar etwa 85 Proc. davon in Form von Sodarückstand, der Rest als der Soda beigemengtes Sulfat u. dgl. Der Preis des Schwefels im Schwefelkies wird durch eine Vereinigung aller der grossen spanischen Grubengesellschaften geregelt und ist bis Anfang des Jahres 1885 auf 6 Pence „per unit", d. h. 24 Mark für die Tonne 48procentigen Kieses festgesetzt. In Folge der unerträglichen Nothlage der englischen Leblanc-Sodafabrikation und zugleich der unten zu besprechenden energischen Versuche zur Einführung der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen hatten sich zwei der grossen Grubengesellschaften (Tharsis und Rio Tinto) schon zu einer Preisherabsetzung von 25 Proc. verstanden, aber da die dritte (Mason und Barry) dagegen Verwahrung einlegte, so konnte dieser Abschlag nicht durchgeführt werden und die Sache bleibt beim Alten, wenn nicht etwa ein entschiedener Erfolg der Schwefelregeneration schliesslich doch den Widerstand jener einen Firma bricht.

Während nach ferneren Mittheilungen von G. Lunge, abgesehen von allen anderen jetzt ganz veralteten Methoden, bis auf die neueste Zeit die englischen Fabriken die Verbrennung des Feinkieses fast ausschliesslich mittels Mahlen mit Wasser zu Schlamm, Formen in Kuchen und Aufgeben mit dem Stückkies bewirkten, haben die Newcastle Chemical Works (früher Allhusen) zu Gateshead ihre sämmtlichen Pyritöfen abgeschafft und Etagenöfen nach der in Lunge's Sodaindustrie S. 195 enthaltenen Zeichnung erbaut, worin sie nun täglich die bedeutende Menge von beinahe 100 Tonnen spanischen Feinkieses verbrennen; nach A. Allhusen sind sie mit den Etagenöfen sehr zufrieden; sie haben jetzt 129 von diesen im Betrieb und brennen wöchentlich 600 bis 650 Tonnen Feinkies. Jeder Brenner wird alle 8 Stunden beschickt; die Beschickung beträgt zwischen $4^1/_2$ und $4^3/_4$ Centner (229 bis 241 Kilogrm.), je nach dem Zustande der Oefen und dem Bedarf an Schwefelsäure. Das Ausbringen an Schwefelsäure [illegible]igt sich nach 9monatlicher ununterbrochener Arbeit als ausgezeichnet, [illegible]er es scheint, dass der Verbrauch an Salpeter um ein sehr Unbedeu[illegible]ndes höher ist als bei den früheren Stückkiesbrennern. Der ver[illegible] Feinkies kommt aus der Grube von Mason u. Barry in

'ortugal (San Domingos-Erz) aus deren Cementationswerk und ist durch ie Wirkung der Luft und des Wassers während der Kupferextraction ntstanden. Wenn dieser Feinkies zur Fabrik kommt, hält er noch 0,75 is 1 Proc. Kupfer; die Abbrände gehen nach dem Kupferextractions-erke von Gibb, Johnson u. Comp., welches das Kupfer mit Vor-ıeil gewinnt und für die Abbrände einen solchen Preis zahlt, dass der chwefel etwas unter 3 Pence „per unit" (d. i. die Hälfte des in Eng-ınd bis 1884 contractmässig eingeführten Preises von 6 Pence „per nit" oder 24 Mark für 1 Tonne 48procentigen Kieses „ex ship") zu ehen kommt. Die Abbrände, wie sie in das Kupferwerk gehen, ent-alten 3 bis 4 Proc. Gesammtschwefel. Die Fabrik erspart mithin urch Einführung der Etagenöfen jährlich über 400 000 Mark. — Auch 7. Weldon[1]) bemerkt, dass die Etagenöfen jetzt an vielen Orten in ngland eingeführt werden.

Bleikammerprocess. K. Abraham[2]) bespricht die Strö-ungen des Gasgemenges in den Bleikammern. Darnach ommen die Röstgase, nachdem sie in die Kammer eingetreten, in eine lischung von Gasen, deren Temperatur und Zusammensetzung sich von steren nur sehr wenig unterscheiden, deren Dichtigkeit also der ihrigen ıgefähr gleich ist. Sie breiten sich daher am Vorderende der Kammer ıs und bewegen sich in Folge des Zuges langsam durch den ganzen uerschnitt der Kammer gleichmässig nach dem entgegengesetzten Ende er Kammer. Da die Gase gleich beim Eintritt in die Kammer sich in ır Schwefelsäurebildung günstigen Verhältnissen befinden, so geht tztere regelmässig an allen Punkten eines zur Kammerlänge senk-echten Querschnittes ungefähr gleichmässig, anfangs schnell, dann im-ıer langsamer vor sich. Die Wärme, welche durch die Reaction ent-unden wird, gibt im Inneren der Kammer die Temperaturerhöhung; n den Seitenwänden und der Decke wird sie dagegen dem um die Kammer liegenden Raume übermittelt, ohne Temperaturerhöhung her-vorzubringen. Die so entstehende Differenz in der Temperatur, also auch im Volumengewicht, hat ein Aufsteigen der Gase in der Mitte der Längsrichtung und ein Herabsinken derselben an den Seitenwänden der Kammer zur Folge. Da die Ursache der Temperaturdifferenz fort-dauert und in allen Schichten der Kammer entlang vorhanden ist, so findet diese Bewegung durch die ganze Kammerlänge statt und wird nur nahe an den schmalen Seitenwänden etwas geändert, theils wegen der örtlichen Wirkung der Gasröhre, theils wegen der abkühlenden Wirkung dieser Wände selbst. Die Gase bewegen sich somit in ver-tikalen, zur Kammerlänge senkrechten Schichten vom Eintritte zum Abzugsrohre; jedes einzelne Gasmolekül aber beschreibt in der Kammer eine Schraubenlinie, deren Achse zur Kammerlänge parallel ist. Da die Temperaturdifferenz der Gasgemenge an der Decke der Kammer und

1) Journ. Soc. Chem. Industrie 1882 S. 47.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 416.

am Boden derselben im Mittel auf 5 bis 6° angenommen werden kann, so ist die Abkühlung jedes Gasmoleküles bei der Beschreibung einer Windung der Schraubenlinie auch 5 bis 6°. Da nun aber die Reactionswärme eine Temperaturerhöhung von 700 bis 900° hervorbringen kann, so muss, falls keine Temperaturänderung der Gase eintritt, die Schraubenlinie 100 bis 150 Windungen haben. Die Reaction ist am Ende der Kammer nicht so energisch wie am Anfange derselben; daher müssen hier die Strömungen auch weniger stark und der Temperaturunterschied am Boden und an der Decke der Kammer weniger gross sein.

Nach dieser Theorie ist das Eintrittsrohr auf mittlerer Kammerhöhe anzubringen; damit die Gase jedoch nicht mit zu grosser Schnelligkeit in die Kammer dringen und die schraubengangförmigen Strömungen ganz nahe von der schmalen Vorderseite der Kammer ihren Anfang nehmen können, so muss man das Rohr konisch erweitern. Dasselbe gilt vom Abzugsrohre. Der Wasserdampf soll nicht in Strahlen, welche die Kammer der Länge nach durchdringen, eingeleitet werden, da er so eine schädliche Mischung bewirkt. Am besten wäre es, die Dampfstrahlen durch den Kammerboden eindringen zu lassen; da dies jedoch mit Schwierigkeiten verbunden ist, so schlägt Abraham vor, den Wasserdampf an einigen Punkten der Decke je zu zwei wagrechten Strahlen rechtwinklig zur Längsrichtung der Kammer einzuleiten, um die der Schwefelsäurebildung vortheilhafte Mischung zu befördern. Jedenfalls sollen die Strahlen nicht zu scharf, also die Mündungen der Dampfrohre nicht zu klein sein. Ein künstliches Vermischen der Gase, wie es Th. Richters (vgl. J. 1881. 162) hervorbringt, ist unpraktisch, da man auf diese Weise die vortheilhafte Vermischung der Gase nur verderben kann. Wenn die Erfahrung lehrt, dass es unnöthig sei, mehrere Kammern zu einem Systeme zu vereinigen, so ist dies nach dieser Theorie allerdings wahrscheinlich. Befürchtet man dennoch schädliche Strömungen, so vereinige man zwei Kammern zu einem System, wobei die zweite Kammer etwa 2mal grösser als die erste ist. Hierdurch wird die Ursache dieser Strömungen um das doppelte vermindert. Vielleicht sind die in England üblichen, am oberen Theile der Kammer angebrachten und die Kammer der Länge nach durchdringenden Strahlen von Dampf geringer Spannung dennoch zu empfehlen, da sie derartige schädliche Strömungen neutralisiren können.

Dynamische Theorie der Schwefelsäurefabrikation von Ferdinand Hurter[1]). Die jetzige Theorie der Schwefelsäurefabrikation, soweit sie den Bleikammerprocess betrifft, ist in einer der folgenden Gleichungen (I) vollständig enthalten: $SO_2 + H_2O + O + NO_2 = H_2SO_4 + NO_2$ und $SO_2 + H_2O + O + N_2O_3 = H_2SO_4 + N_2O_3$. Es besteht jedoch immer noch Zweifel darüber, ob neben

1) Für die gütige Bearbeitung dieser sehr interessanten Abhandlung (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 1882 S. 8, 49, 83) sage ich dem Verf. verbindl. Dank! F.

n durch obige Gleichungen dargestellten Reactionen nicht noch andere orgänge stattfinden, denen wahrscheinlich eine der folgenden Formeln I) zu Grunde liegt; $2SO_2 + 2H_2O + NO_2 = 2H_2SO_4 + N$ und $3SO_2$ - $3H_2O + 2NO_2 = 3H_2SO_4 + N_2O$ oder: $2SO_2 + 2H_2O + N_2O_3$ = $2H_2SO_4 + N_2O$ und $3SO_2 + 3H_2O + N_2O_3 = 3H_2SO_4 + N_2$. ie Gleichungen (I) stellen jedenfalls die Hauptreactionen vor, dienigen, nach welchen die Hauptmenge der Schwefelsäure in den ammern sich bildet, während die letzteren Gleichungen (II) Nebenactionen sind, welche zur Erklärung der unvermeidlichen Salpeterrluste gewöhnlich benutzt werden. Die hier zu entwickelnde Theorie esse einige interessante Schlüsse über diese Nebenreactionen ziehen, ll jedoch in dieser Beziehung nicht berücksichtigt werden. Dagegen ll der Versuch gemacht werden, Beziehungen aufzufinden zwischen r Zusammensetzung der Kammergase und dem zur Reaction nöthigen ammerraum, zwischen der Intensität der Reaction, der dadurch bengten Temperatur und der Anzahl der zu einem Systeme verbunnen Kammern. Diese Beziehungen sollen abgeleitet werden von den leichungen, welche die Hauptreaction darstellen, indem auf diese ein rincip aus der sogenannten „chemischen Dynamik" angewandt wird. aher der Name „dynamische Theorie der Schwefelsäurefabrikation".

Die zu dieser Ableitung benutzte Hypothese bezieht sich auf die eschwindigkeit einer Reaction und auf die Abhängigkeit derselbeu von r chemischen Gleichung, welche die Reaction ausdrückt. Sie lautet ie folgt: Die Geschwindigkeit einer Reaction ist proportional der Anhl der in der Zeiteinheit sich bildenden, der Zersetzung günstigen, olekülgruppen. Eine der Zersetzung günstige Gruppe ist eine solche, elche alle zur Zersetzung nöthigen Moleküle in genügender Annäheng zu einander enthält, so dass die Reaction wirklich eintreten kann. - Diese Hypothese lässt sich als Schlussfolgerung der beiden folgenden esetze ableiten, welche beide allgemein als gültig betrachtet werden:

1) Die Moleküle eines Gases sind in steter Bewegung begriffen.

2) Chemische Wirkungen finden nicht statt zwischen Molekülen, elche sich in messbarer Entfernung von einander befinden.

Ohne auf weitläufige mathematische Entwickelungen einzugehen, sst sich die obige Hypothese nicht als die strenge Folge dieser Sätze eweisen. Man sieht aber leicht ein, dass die Geschwindigkeit des Verufs einer Reaction abhängig sein muss von zwei Factoren. Der eine actor wird selbst abhängen von der Geschwindigkeit, mit der die verhiedenen Moleküle in die genügende Annäherung kommen, bei welher allein die Reaction beginnt; während der andere Factor von den sonderen Eigenschaften der zur Wirkung gelangenden Körper beeinusst wird. Die letzteren besonderen Eigenschaften werden aber für lle Fälle, wo die Moleküle sich an oder innerhalb der Wirkungssphäre ines anderen Moleküls befinden, nahezu constant sein, und somit wird ie Geschwindigkeit der Reaction mehr von der Leichtigkeit abhängen, it welcher die verschiedenen Moleküle sich bis auf diese kleine

Distanz (bei welcher die chemischen Kräfte zu wirken anfangen) nähern können.

Man denke sich ein System von Molekülen verschiedener Art. Seien a Moleküle der Art A, b Moleküle der Art B u. s. w., welche an der Reaction theilnehmen und z Moleküle der Art Z, welche an der Reaction nicht theilnehmen, in diesem Systeme vorhanden, und sei

$$mA + nB + \ldots = pP + qQ + \ldots . \qquad (Ia)$$

der Repräsentant der chemischen Gleichung, so findet man auf einem Wege, der dem sehr ähnlich ist, welchen Clausius[1]) eingeschlagen hat in seiner Abhandlung: „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, dass die in der kleinen Zeit dt verschwindende Anzahl von Molekülen der Art A (nämlich da) durch folgenden Ausdruck bestimmt ist:

$$\frac{da}{dt} = -K \frac{a^m . b^n}{(a + b + \ldots z)^{m+n-1}} \qquad (Ib)$$

Eine einfache aber nicht strenge Ableitung ergibt sich folgendermaassen: Man wähle irgend ein Molekül des Systemes zur Betrachtung aus. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Molekül eines der Art A ist, stellt sich natürlich dar in folgendem Bruch: $w_1 = \frac{a}{(a + b + \ldots z)}$.
Die Wahrscheinlichkeit w_2, dass in unmittelbarer Nähe gerade noch m — 1 Moleküle der Art A und n Moleküle der Art B sich befinden, ist, wenn man bedenkt, dass a, b u. s. w. sehr grosse Zahlen sind:

$$w_2 = \frac{a^{m-1} . b^n \ldots .}{(a + b + \ldots . z)^{m+n-1}}.$$

Durch Multiplikation dieser Brüche $w_1 + w_2$ ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass in irgend welchem Moment um das gewählte Molekül eine der Zersetzung günstige Gruppe sich befindet, nämlich:

$$w_1 . w_2 = \frac{a^m . b^n \ldots .}{(a + b + \ldots z)^{m+n}}.$$

Multiplizirt man diesen Ausdruck mit der Anzahl sämmtlicher im Systeme vorhandenen Moleküle, so erhält man die Anzahl der vorhandenen günstigen Gruppen, denen die Geschwindigkeit der Reaction proportional gesetzt wird, wie diess in Gleichung Ib gethan worden. —

Man sieht leicht, wie die Gleichung Ib mit der Gleichung Ia zusammenhängt und nach dem allgemeinen Muster kann man nun für die Hauptgleichungen (I) die Geschwindigkeitsformel für den Bleikammerprocess schreiben:

Bezeichnet man, um chemische Symbole zu vermeiden, mit s die Menge der schwefligen Saure, mit o die des Sauerstoffs, w die des Wasserdampfes und mit n die der Stickoxyde, N_2O_3 oder NO_2, welche in der Volumeinheit enthalten sind, so kann man diese Zahlen direkt statt der in Formel Ib benützten a, b u. s. w. einführen, weil nach dem

---

1) Poggend. Ann. 100 S. 353.

Avogadro'schen Gesetz gleiche Volumen aller Gase gleich viel Moleküle enthalten. Bedenkt man noch, dass die Gleichungen (I) keine Coeffizienten enthalten, also statt m, n u. s. w. die Einheit gesetzt werden muss, und dass ferner die Summe der Bestandtheile die Volumeinheit ist, so erhält man folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeit der Reaction, gemessen durch die verschwindende Menge der schwefligen Säure:

$$\frac{ds}{dt} = -k \, . \, \frac{s \times o \times w \times n}{1^3} \text{ und } \frac{ds}{dt} = -k \, . \, s \, . \, o \, . \, w \, . \, n \quad (3)$$

Ehe mit dieser Gleichung weitere Umwandlungen vorgenommen werden, beachten wir Folgendes: 1) Der Sauerstoff o kann annähernd als constant angenommen werden, namentlich weil in den meisten praktischen Fällen am Ende der Reaction noch immer 8 bis 10 Proc. Sauerstoff in den Gasen enthalten ist. Wo es sich aber um genauere Bestimmungen handelt, muss der Sauerstoff in der Formel als variabel angenommen werden. 2) Der Wasserdampf tritt auf dem langen Wege, den die Gase durch die Kammern nehmen, erst nach und nach ein und die Tension desselben wächst etwas gegen die letzten Kammern, weil in diesen nur schwache Säure vorhanden ist und gebildet wird. Für erste Annäherung darf man also auch den Dampf als constante Grösse betrachten. 3) Die Stickstoffverbindungen erleiden während des Durchgangs durch die Kammern eine Abnahme, hauptsächlich weil ein Theil derselben mit der gebildeten Schwefelsäure zusammen niedergeschlagen wird. Dieser Verlust kann sich bis auf 10 Proc. der Gesammtmenge belaufen. Da aber auch das Gesammtvolum der Gase in annähernd demselben Verhältniss sich vermindert, so darf man die Stickstoffverbindungen auf die Volumeinheit als ganz constant annehmen. 4) Das Gesammtvolum nimmt ab und muss, wo es sich um genaue Untersuchungen handelt, als wechselnde Grösse eingeführt werden. Für bloss annähernde Ausdrücke darf man dagegen auch das Gasvolum als constante Grösse mit in Rechnung ziehen. — Unter diesen, die Rechnung bedeutend erleichternden Annahmen sollen nun einige weitere Beziehungen abgeleitet werden.

Die Integration der Gleichung (3) innerhalb der Grenzen S, schweflige Säure beim Eintritt in die Kammern und s, schweflige Säure beim Austritt aus den Kammern, ergibt die einfache Beziehung, welche auch für andere Reactionen längst bekannt ist:

$$\text{log. nat.} \frac{s}{S} = -k \, . \, o \, . \, w \, . \, n \, . \, t \quad (4)$$

Der Bruch $\frac{s}{S}$ stellt den auf die Einheit berechneten Verlust von Schwefel dar und nach der Formel nimmt der Verlust in geometrischen Verhältnissen ab, wenn die für die Reaction erlaubte Zeit t in arithmetischem Verhältnisse wächst. Es handelt sich darum, statt dieser Zeit t den Kammerraum K einzuführen. Bezeichnet man mit V die

Geschwindigkeit des Gasstromes in Kubikmetern per Secunde, so is die zum Durchströmen der Kammern nöthige Zeit: $t = \frac{K}{V}$.

Führt man dies statt t in Gleichung (4) ein, so ergibt sich als erste Annäherung:

$$K = \text{log. nat.} \frac{S}{s} \cdot \frac{V}{k \cdot o \cdot w \cdot n}. \qquad (5)$$

Dieser Ausdruck zeigt: 1) Dass mit wachsendem Kammerraum K die Ausbeute wächst. 2) Dass für eine gegebene Ausbeute der Kammerraum der Geschwindigkeit des Gasstromes proportional sein muss, oder mit andern Worten: dass der Kammerraum der verbrannten Menge Schwefel proportional sein muss. 3) Dass mit grösseren Mengen Wasser oder Stickstoffverbindungen ein kleinerer Kammerraum die gleiche Ausbeute gestattet. — Der letztere Umstand ist den Fabrikanten schon bekannt, aber in dieser Bestimmtheit ist der Satz nicht früher ausgesprochen worden. Einige Zahlen aus dem Betrieb mögen hier angeführt werden, um die letztere Beziehung zu beleuchten. Zu diesen Zwecken kann man aber nur die Betriebsresultate solcher Fabriken brauchen, welche keine Gay-Lussac-Thürme haben, denn nur in solchen Fabriken ist die in den Kammern enthaltene Menge von Stickstoffverbindungen proportional dem verbrauchten Salpeter. In Fabriken mit Gay-Lussac-Thürmen kreist in den Kammern noch eine weitere Menge von Stickstoffverbindungen, über deren Grösse die Fabriken gewöhnlich keinen sicheren Aufschluss geben können.

Die folgende Tabelle enthält diese Zahlen:

Fabrik.	Kammerraum Kubikfusse f. d. Tonne Sulfat wöchentl.[1]	Salpeter verbraucht für 100 Schwefel	Produkt aus Kammerraum und Salpeterverbrauch	Produktion. Sulfat aus 100 Schwefel	Säure Spec. Gew.
A	2330	10	23 300	431	1,55
B	2143	11,23	24 065	392	1,65
C	1767	12,0	21 204	345	1,65
D	1604	13,7	21 975	386	1,65
E	1640	9,5	15 580	405	1,50

Die vierte Spalte dieser Tabelle enthält das Produkt aus Kammerraum und Salpeterverbrauch, welches man den für 1 Proc. Salpeterverbrauch nöthigen Kammerraum nennen könnte. Wenn die Formel (4) die genaue Beziehung zwischen Kammerraum und Salpeterverbrauch darstellte, so müsste für alle Kammersysteme, welche dieselbe Ausbeute geben und Kammersäure von gleicher Stärke produciren, dieses Produkt constant sein. Dass das Produkt sich einer constanten Zahl nähert,

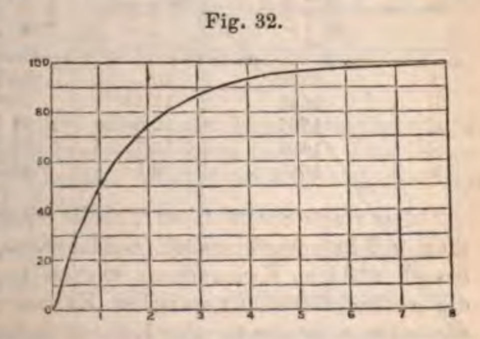
1) 1 Kubikfuss = 0,028315 Kubikmeter.

ich nicht verkennen, man sieht, dass die Ausbeute in den Systemen, gleichstarke Säure produciren, dem Produkt entsprechend sich lert; bei den Systemen, wo bedeutend schwächere Säure produird, ist entweder die Ausbeute ausgezeichnet gut oder aber der erraum bedeutend kleiner, ein Punkt, auf den wir wieder zu en kommen.

'ormel (4) ist ebenfalls geeignet, noch einige Aufschlüsse über den verschiedenen Kammern eines Systems producirte Menge felsäure zu geben. Nimmt man an, die verschiedenen Kammern Systems seien gleich gross, so ergibt die Integration der Formel Beziehung: $1 . \frac{s}{S} =$ constant für jede Kammer, weil das Pro- . o . w . n t dann constant wird. Somit ist der Bruch $\frac{s}{S}$ selbst nt und die Gleichung (4) sagt aus, dass die in jeder Kammer in felsäure umgewandelte Menge der schwefligen Säure zur einden Menge schwefliger Säure im gleichen Verhältnisse steht, dass ede folgende Kammer die gleiche Procentmenge von schwefliger in Schwefelsäure umwandelt.

Dies gibt uns ein Mittel, ein Diagramm zu construiren, welches die mt-Arbeit nach dem Durchgang der Gase durch jede folgende ier direkt abzulesen gestattet. Man construirt eine Curve, deren aten von der Asymptote als Achse gemessen, die Längen 1, 4, 1/8 u. s. w. bis die der Abscisse Nr. 8 entsprechende Ordinate $= \frac{1}{256} =$ 0,39 Proc. Verlust darstellt. Theilt man die Ordiachse in 10 gleiche Theile, so stellt jeder derselben 10 Proc. in felsäure umgewandelte schweflige Säure dar. Fig. 32 stellt ein amm für 8 Kammern dar. Nach dem Durchgang durch die erste ier sollen nach dieser ung 50 Proc., nach eiten 75 Proc. u. s. w. sammten schwefligen in Schwefelsäure umdelt sein. Dasselbe amm kann jedoch ür jede andere Anzahl ammern dienen, wenn ie zwischen 0 und 8 de Länge, statt in ile in so viele Theile , als eben Kammern

Fig. 32.



Systeme gehören. So würde für ein aus zwei gleich grossen ern bestehendes System bei 0,39 Proc. Schwefelverlust die erste ier etwa 97 Proc. (Ordinate 4) der Schwefelsäure produciren

müssen. Sollten die Kammern nicht gleich gross sein, so müsste man die horizontale Länge in entsprechende ungleich grosse Theile eintheilen. Selbstverständlich ist ein solches Diagramm, ebenso wie Formel (5) nur eine Annäherung an die Wahrheit und keineswegs strenge richtig.

Es wird am Platze sein, hier einige dem Betrieb entnommene Diagramme zu geben. Fig. 33, 34, 35 stellen solche dar für ein Kammersystem von drei gleich grossen Kammern. In allen Fällen bezeichnet die fette ausgezogene Linie die der Wirklichkeit entsprechende Arbeit der Einzelkammern, die feine ausgezogene Linie gibt die nach Formel (5) für denselben Schwefelverlust berechnete Arbeit, während die punktirte Linie die Arbeit der Kammern angibt, wie sie sich theoretisch aus Formel (5) für einen Verlust von bloss 0,5 Proc. Schwefel ergeben hätte.

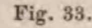


Fig. 33.

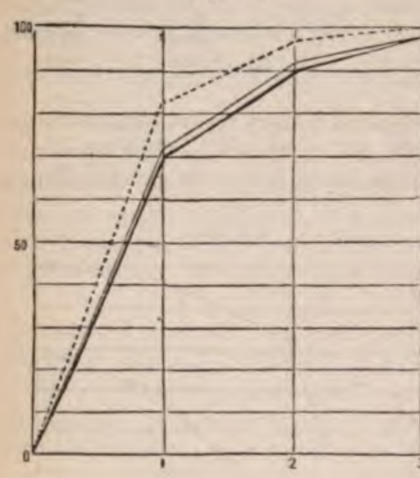
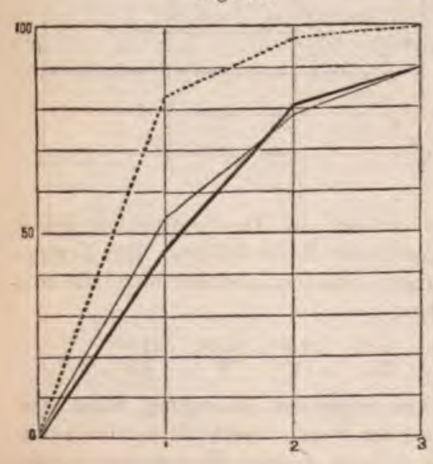


Fig. 34.



Auf den ersten Blick zeigt sich eine überraschende Annäherung der thatsächlich geleisteten Arbeit mit der nach Formel (5) für die einzelnen Kammern berechneten. Bedenkt man, dass es ausserordentlich schwierig ist, genau die von jeder Kammer producirte Säuremenge zu messen und dass die Berechnung der Arbeit eine blosse Annäherung ist, so sind die Resultate ganz befriedigend.

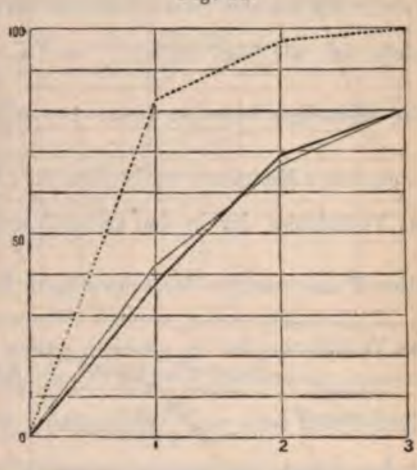
Fig. 33 stellt die Arbeit mit 2,5 Proc., Fig. 34 mit 10 Proc. und Fig. 35 mit 20 Proc. Schwefelverlust dar. Die folgende Tabelle (S. 247) gibt ausserdem noch die den Skizzen zu Grunde liegenden Zahlen selbst.

Nach dem Bisherigen scheint es, dass die Mengen von Schwefelsäure, welche in den gleichgrossen Kammern eines Systems sich niederschlagen, annähernd eine convergente geometrische Reihe bilden. Die bei der Bildung

Diagramm Nr.	Geleistete Arbeit	Procent-Menge von umgewandelter SO_2 nach Kammer			Schwefel-Verlust
		Nr. I	Nr. II	Nr. III	Proc.
2	Wirklich	70,0	90,0	97,5	2,5
	Berechnet	70,7	91,4	97,5	2,5
3	Wirklich	46,3	81,0	90,0	10,0
	Berechnet	53,6	78,5	90,0	10,0
4	Wirklich	38,2	69,0	80,0	20,0
	Berechnet	41,5	65,8	80,0	20,0
Alle 3	Berechnet	82,2	97,0	99,5	0,5

von Schwefelsäure in den verschiedenen Kammern frei werdende Wärme wird also nahezu eine ähnliche Reihe bilden müssen. — Nun ist es eine bekannte Thatsache, dass gleichartige heisse Körper in gleichen Zeiten Wärmemengen verlieren, welche annähernd proportional sind dem Temperaturüberschuss der Körper über ihre Umgebung. Die von den Kammern zerstreute Wärme wird desshalb annähernd dem Temperaturüberschuss proportional sein, da die stationäre Temperatur einer Kammer dann hergestellt ist, wenn deren Wände ebenso viel Wärme zerstreuen, als in dem Innern erzeugt wird. Es wird also der Temperaturüberschuss der Kammer proportional sein der im Innern erzeugten Wärme oder der im Innern gebildeten Schwefelsäure. Somit müssen die Temperaturüberschüsse der Kammern annähernd eine geometrische Reihe bilden. Die Temperaturen eines Systems von 6 Kammern würden demnach ungefähr eine der folgenden ähnliche Reihe bilden:

Fig. 35.



Temperatur	65,0°	43,8°	32,6°	26,8°	23,5°	22,0°
Kammer .	I	II	III	IV	V	VI

Dieses Resultat ist an sich von keiner grossen Bedeutung, führt aber zu folgendem Schlusse, welcher für die Praxis werthvoll werden kann. Man nimmt gewöhnlich an, dass es eine gewisse Kammertemperatur gäbe, welche nicht überschritten werden sollte. Ich möchte zeigen, dass die Temperatur der ersten Kammer eines Systems davon abhängt, wel-

chen Bruchtheil des Gesammtkammerraumes der Inhalt der ersten Kammer ausmacht.

Man denke sich zwei Kammersysteme, von denen das eine m, das andere n Kammern enthalte. Es seien die Einzelnkammern der beiden Systeme, sowie der für 1 Kilogrm. Schwefel pro 24 Stunden vorhandene Kammerraum gleich gross, so dass sich also die in den beiden Systemen verbrannten Schwefelmengen wie m : n verhalten. Sind die beiden Kammersysteme gleich ausgibig, so wird der Schwefelverlust in beiden durch denselben Bruch ausgedrückt. Bezeichnet man diesen Bruch mit l und ersetzt in Formel (5) k durch m, so hat man:

$$\log.\ \text{nat.}\ \frac{s}{S} = -\frac{k\,o\,w\,n}{V}\,.\,m = \log.\ \text{nat.}\ l.$$

Um die in der ersten Kammer des Systems geleistete Arbeit kennen zu lernen, setzt man in obiger Formel statt m die Einheit und erhält:

$$\log.\ \frac{s_1}{S} = -\frac{k\,.\,o\,.\,w\,.\,n}{V}\,.\,1 = \frac{1}{m}\log.\ \text{nat.}\ l.$$

s_1 stellt die aus der ersten Kammer entweichende schweflige Säure dar, welche sich wie folgt ergibt: $\frac{s_1}{S} = l^{\frac{1}{m}}$. Die in der Kammer umgewandelte schweflige Säure ist dann: $1 - \frac{s_1}{S} = 1 - l^{\frac{1}{m}}$. Für das Kammersystem mit n Kammern ergibt sich auf gleiche Weise: $1 - \frac{s_2}{S} = 1 - l^{\frac{1}{n}}$. Das Verhältniss der in den ersten Kammern beider Systeme umgewandelten Procentmenge der schwefligen Säure ist demnach: $\frac{1 - l^{\frac{1}{m}}}{1 - l^{\frac{1}{n}}}$.

Das Verhältniss der in gleichen Zeiten in den ersten Kammern beider Systeme producirten Mengen Schwefelsäure wird erhalten, indem man obigen Bruch noch mit $\frac{m}{n}$ multiplizirt, weil $\frac{m}{n}$ die Verhältnisszahl der in gleichen Zeiten durchgehenden schwefligen Säure ist. Es ergibt sich so der Ausdruck:

$$\frac{m\left(1-\sqrt[m]{l}\right)}{n\left(1-\sqrt[n]{l}\right)} \tag{6}$$

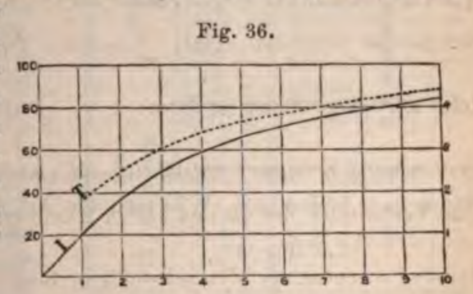
Das Produkt $m\left(1-\sqrt[m]{l}\right)$ wächst mit wachsendem m, d. h. die in der ersten Kammer producirte Menge Schwefelsäure wächst mit der Anzahl der zu einem Systeme verbundenen Kammern und damit wächst natürlich die erzeugte Wärmemenge und somit die Temperatur der Kammer.

Was die Produktion selbst betrifft, so hat man bis jetzt nicht gefunden, dass die Anzahl der zu einem Systeme verbundenen Kammern

wesentlichen Einfluss auf dieselbe ausübt. Der Kammerraum pro
grm. Schwefel pro 24 Stunden ist bei Fabriken, welche verschieden-
ge Kammersysteme besitzen, doch annähernd gleich gross. So viel
bekannt worden, hat auch bis jetzt Niemand behauptet, dass in
n zahlreichern System ein grösserer Verbrauch von Salpeter nöthig
, als in einem aus wenigen Kammern zusammengesetzten. Sollte
ch aber herausstellen, dass mit einer höheren Kammertemperatur
rösserer Verbrauch von Salpeter sich bemerklich macht, dann zeigt
obige Formel als praktisch wichtig, indem sie angibt, dass es nach-
g ist, eine grosse Anzahl von Kammern zu einem System zu ver-
en. Gibt es wirklich eine Kammertemperatur, welche nicht über-
tten werden darf, dann folgt nach obiger Formel, dass es eine
sse Zahl von Kammern gibt, über welche hinaus man bei Anlage
Systems nicht gehen sollte. Weitere Betrachtung führt dann dazu,
dies eigentlich auf ein gewisses Verhältniss zwischen Oberfläche
Rauminhalt der Kammern führt, welches eingehalten werden sollte.

Um von dem Einfluss der Anzahl der zu einem Systeme verbun-
n Kammern auf die
mertemperatur ein Bild
eben, ist nachstehende
elle berechnet worden,
sind die Resultate in den
en (Fig. 36) dargestellt.
st dabei die Tempera-
ler ersten Kammer eines
zähligen Systems zu 50°
ngenommen worden.

Fig. 36.



Anzahl der einem System erbundenen Kammern	Procentmenge der in der ersten Kammer gemachten Säure	Relative Menge der in der ersten Kammer gemachten Säure	Kammer-Temperatur
1	99,5	100	36°
2	93,0	186	50°
3	82,9	249	60,3°
4	73,4	296	68,3°
5	65,4	330	73°
6	58,7	354	76°
7	53,2	378	79°
8	48,5	392	83°
9	44,5	405	86°
10	41,2	414	88°

Was den Einfluss des Dampfes auf den nöthigen Kammeraum be-
t, darf man nicht vergessen, dass die im Innern einer Kammer herr-
nde Dampfspannung nicht diejenige sein kann, welche für reines

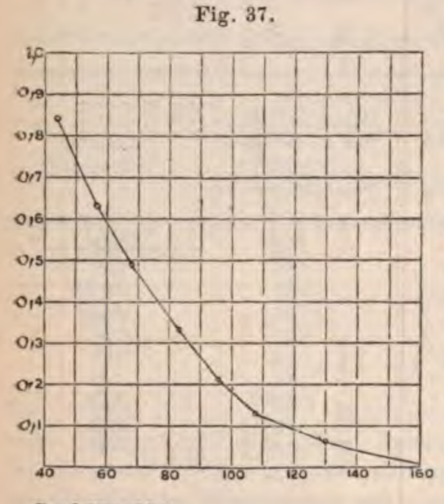
Wasser bei der gegebenen Temperatur gilt, sondern dass die Dampfspannung diejenige sein muss, welche in Gegenwart eines Nebels von Schwefelsäure von gegebener Concentration herrscht, und nur ein Bruchtheil von der Spannung des reinen Wassers sein kann.

Die Untersuchungen von Regnault über die Spannung des Wasserdampfes in Gegenwart von Schwefelsäure, geben uns die Werthe dieser Brüche, welche in folgender Tabelle zusammengestellt und für die Zwecke der Interpolation in Fig. 37 als Curve gezeichnet sind.

Moleküle H_2O auf ein Molekül H_2SO_4	Procentgehalt der Säure an H_2SO_4	Specifisches Gewicht der Säure	Tension des Dampfes
∞	0	1,000	1,00
13	29,51	1,220	0,84
11	33,10	1,249	0,70
9	37,69	1,288	0,63
7	43,75	1,341	0,49
5	52,12	1,419	0,33
4	57,65	1,475	0,21
3	64,47	1,547	0,13
2	73,13	1,651	0,06
0	100,00	1,842	0,00

Wie man sieht, differirt die Dampfspannung mit der Stärke der Säure ganz bedeutend. Will man die Arbeit eines Kammersystems berechnen, so muss man diese Spannung berücksichtigen. Der Werth einer Kammer, hinsichtlich ihrer Produktionsfähigkeit, ist nach Formel (5) einfach das Produkt aus ihrem Rauminhalt und der darin herrschenden Dampfspannung. Ehe man jedoch die in einer Kammer herrschende Dampfspannung berechnen kann, muss ihre Temperatur bekannt sein. Man findet dann die Spannung, indem man die dieser Temperatur entsprechende Spannung des reinen Wassers mit dem Bruch multiplizirt, der nach Tabelle Seite 249 oder Fig. 35 der Concentration der in eben dieser Kammer zu producirenden Säure entspricht.

Fig. 37.



Grad Twaddel.
1,20 1,30 1,40 1,50 1,6 1,7 1,8
Spec. Gewicht.

theilt dann die Horizontallinie von Fig. 32 in ungleiche Theile, welche sich zu einander verhalten, wie die eben gebildeten Produkte aus Kammeraum und Tension und kann dann an den zugehörigen Ordinaten die Procentmengen der Schwefelsäure ablesen, welche nach dem Durchgang durch die verschiedenen Kammern schon gebildet sind. — Diese Procentmenge lässt sich natürlich auch ausrechnen, doch ist die Rechnung sehr zeitraubend und umständlich.

Die beistehende Tabelle zeigt die Resultate einer solchen

Schwefelsäure ist nach der Formel:

$$P_3 = 1 - \left(\sqrt[c]{0.005}\right)^{c_1 + c_2 + c_3}$$

berechnet, worin P_3 den Bruchtheil der Gesammtproduktion bedeutet, welcher nach dem Durchgang durch die dritte Kammer schon gebildet ist, wenn c für den effectiven Werth des Gesammtraumes gleich der Summe der effectiven Werthe der Einzelnkammern $c = c_1 + c_2 + c_3 + \ldots + c_6$ gesetzt wird. Die effectiven Werthe der Einzelnkammern

Kammer-Nr.	Temperatur		Spec. Gewicht der Säure	Dampfspannung			Effectiver Werth der Kammern		Procentmenge der producirten Säure		
	Ueber-schuss	Wirk-liche		Relative	Wasser mm Quecks.	In der Kammer	Einzeln C	Summe Σ (C)	Be-rechnet	Nach Mactear	Be-rechnet
1	45	65	1,775	0,02	186	3,72	0,726	0,726	31,92	32,03	34,55
2	42,3	62,3	1,75	0,03	162	4,86	0,948	1,674	58,80	62,14	63,40
3	34	54,0	1,65	0,06	111	6,66	1,300	2,974	79,3	86,13	83,50
4	9,7	29,7	1,32	0,53	30	15,9	3,104	6,087	96,0	93,14	95,60
5	6,9	26,9	1,42	0,32	26	8,3	1,624	7,702	98,3	98,11	98,00
6	1,9	21,9	1,29	0,60	19,6	11,7	2,294	10,00	99,5	99,50	99,50
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII

sind die Produkte aus Rauminhalt und Dampfspannung, wie eben besprochen. Die erste Spalte der Tabelle gibt die Nummer der Kammer, die zweite den Temperaturüberschuss der Kammern über die Umgebung, diese zu 20° angenommen. Die dritte Spalte gibt die Temperatur selbst, die vierte enthält das spec. Gewicht der in der entsprechenden Kammer zu producirenden Säure; die fünfte zeigt die relative Spannung des Wasserdampfes bei Gegenwart solcher Schwefelsäure. In der sechsten Spalte stehen die Dampfspannungen reinen Wassers, welche den betreffenden Temperaturen zugehören. Durch Multiplication der Zahlen der fünften und sechsten Spalte entstehen die Zahlen der siebenten, sie bedeuten die wirklichen in den Kammern herrschenden Dampfspannungen. Unter Annahme, es sei der gesammte effective Kammerraum des ganzen Systems gleich 10, sind die effectiven Werthe jeder einzelnen Kammer in Spalte acht mit Rücksicht auf die Dampfspannungen berechnet; aus diesen letzten Werthen wurden die verschiedenen Summen Σ (c) in Spalte neun gebildet. Spalte zehn enthält die aus Formel (6) berechneten Procentmengen von Schwefelsäure, welche in den einzelnen Kammern gebildet wurde, während Spalte elf wirkliche an einem 6kammerigen Systeme von Herrn Mactear beobachtete[1]) Zahlen aufweist, die aus Kammern stammen, welche Schwefelsäure von der in Spalte vier angegebenen Concentration bildeten.

Der Vergleich von Spalte zehn und elf zeigt keine gute Uebereinstimmung der berechneten und der praktisch erhaltenen Resultate. Es rührt dies daher, dass nach Mactear die vierte Kammer Säure von bloss 1,32 spec. Gew. producirt haben soll. Diese Kammer steht zwischen zwei anderen, von denen die eine Säure von 1,65 spec. Gew., die andere Säure von 1,42 spec. Gew. producirte. Dies glaube ich ist ein Irrthum. Macht man die ganze Rechnung noch einmal und nimmt an, dass das spec. Gewicht der Säure in der vierten Kammer ebenfalls 1,42 gewesen sei, so ergeben sich die Zahlen der Spalte zwölf. Die Resultate der drei letzten Spalten sind noch überdies graphisch in Fig 38 dargestellt. Man darf wohl sagen, dass diese graphische Darstellung des Vergleichs zwischen Wirklichkeit und Theorie kein schlechtes Licht auf die Theorie wirft, namentlich wenn man weiss, wie schwer es ist, die in einer Kammer erzeugte Menge Schwefelsäure auch nur annähernd genau zu messen, und wenn man sich zudem daran erinnert, dass die geometrische Reihe, auf welche diese Rechnungen sich stützen, nur eine Annäherung an die Wahrheit erlaubt.

An der Hand dieser Betrachtungen ist auch leicht einzusehen, warum die Resultate der Fabrik E (Tabelle Seite 244) so stark von den Resultaten der anderen Fabriken abweichen. Die Spannung des Dampfes in den Kammern der Fabrik E verhielt sich ungefähr wie 0,18 : 0,06 zur Spannung in den Fabriken B, C, D, und zu derjenigen der Fabrik A wie 0,18 : 0,12. Es war deshalb möglich, dort eine ebenso gute Pro-

---

1) Journ. of the Society of Arts, May 1878.

duktion zu erzielen, wie in Fabrik A, obwohl der Kammerraum in E bedeutend kleiner war und sich verhielt wie 16 : 23. Jedenfalls geht hieraus hervor, dass an einen Vergleich von Fabrikresultaten nicht zu denken ist, wenn man nicht den Kammerraum, Salpeterverbrauch, Stärke der erzeugten Säure und Schwefelverlust gleichzeitig beachtet.

Fig. 38.



Es handelt sich jetzt noch darum, eine Beziehung ausfindig zu machen zwischen Kammerraum und dem Sauerstoffgehalt der Gase. Bekanntlich herrscht ziemliche Verschiedenheit in den Ansichten über die Zusammensetzung der Gase, welche die beste Ausbeute gibt. Während einzelne blos 5 Proc. Sauerstoff in den Austrittsgasen zulässig halten, glauben andere mit 10 Proc. Sauerstoff eine bessere Arbeit in den Kammern zu erzielen.

Um die Zusammensetzung der Gase zu berechnen, welche bei gleicher Ausbeute ein Minimum von Kammerraum bedarf oder bei gegebenem Kammerraum die grösste Ausbeute gestattet, muss man den Sauerstoffgehalt der Gase und das Volum der Gase als veränderliche Grössen behandeln. Dies wird dadurch erreicht, dass man in Gleichung 3 den Sauerstoff und das Totalvolumen als Functionen der schwefligen Säure einführt.

Die Erfahrung lehrt, dass man aus je 100 Theilen spanischen Pyriten 45 Theile Schwefel ausbrennt und 71,3 Theile Abbrände erhält. Hätten die Pyritrückstände beim Ausbrennen des Schwefels keinen Sauerstoff absorbirt, so müssten sie $100 - 45 = 55$ Theile betragen. Die Differenz zwischen 71,3 und 55 stellte somit das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes $= 16{,}3$ dar. Es erfordert deshalb die Verbrennung von 100 Theilen Pyrit im Ganzen $45 + 16{,}3 = 61{,}3$ Theile Sauerstoff für 45 Theile ausgebrannten Schwefel, oder $61{,}3 : 45$ für die Gewichtseinheit Schwefel. Da das Volumen der schwefligen Säure genau gleich ist dem Volumen des in ihr enthaltenen Sauerstoffes, so verschwinden für je ein Volum erzeugter schwefliger Säure $61{,}3 : 45 = 1{,}362$ Volum Sauerstoff.

Setzt man voraus, es enthalten die Verbrennungsprodukte der Pyrite S schweflige Säure, O Sauerstoff und Y Stickstoff in der Volum-

einheit, so ergeben sich folgende Beziehungen: $\frac{O + 1.362 S}{Y} = \frac{21}{79}$, wobei der Sauerstoff der Luft zu 21 Proc. angenommen ist. Ferner hat man die Volumeinheit ausgefüllt durch S, O und Y und zwar: $S + O + Y = 1$. Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich: $O = 0{,}21 - 1{,}286 S$. Diesen Werth führe man statt O in die Gleichung (3) ein:

$$\frac{ds}{dt} = -k \cdot \frac{S(0{,}21 - 1{,}286 S)\, n \cdot w}{1^3}$$

Aber dieser Werth für den Sauerstoff ist noch nicht vollständig, denn er gilt nur für den ersten Augenblick. Man nehme irgend einen andern Zeitpunkt an, bei welchem die Menge der schwefligen Säure von S auf s gesunken ist. Dann muss, weil für je ein Volumen schweflige Säure $^1/_2$ Volumen Sauerstoff zur Oxydation dieser zu Schwefelsäure nöthig ist $(S - s) : 2$ Sauerstoff verschwunden sein und die noch vorhandene Menge derselben wird jetzt:

$$[0{,}21 - 1{,}286 S] - \frac{S - s}{2} = \frac{0{,}42 - 3{,}572 S + s}{2}.$$

Zu gleicher Zeit wird das Gesammtvolumen um die der verschwundenen schwefligen Säure und dem dieser entsprechenden Sauerstoffmenge zukommende Grösse abgenommen haben; statt der Volumeneinheit des Gases muss man jetzt setzen:

$$1 - \frac{3}{2}(S - s) = \frac{2 - 3\,(S - s)}{2}.$$

Indem man diesen Werth statt der Einheit in den obigen Werth für den Sauerstoffgehalt O der Gase in Formel (3) einsetzt, erhält man:

$$\frac{ds}{dt} = -k \cdot \frac{S(0{,}42 - 3{,}572 S + s)\, n \cdot w}{[2 - 3(S - s)]^3}$$

Die Integration dieser Gleichung ist leicht ausführbar. Bezeichnet man den Gehalt der Gase an schwefliger Säure beim Eintritt mit S, und denjenigen beim Austritt aus der letzten der Kammern mit s, so findet man für den Kammeraum wieder folgenden Ausdruck:

$$(8) \qquad K = k \frac{27 \cdot V}{A \cdot W \cdot N} \left[B^3 \log \frac{S}{s} (B - A)^3 \log. \left(\frac{A + S}{A + s}\right)\right.$$
$$\left. + A\,(3 B - A)\,(S - s) + {}^1/_2 A\,(S^2 - s^2)\right].$$ Hierbei ist zur Abkürzung geschrieben:

$$A = 0{,}42 - 3{,}572 S \text{ und } B = \frac{2 - 3 S}{3}.$$

Von den Gliedern in der Klammer dieses Ausdruckes sind nur die beiden ersten von irgend welcher Bedeutung, die übrigen kann man vernachlässigen. Für die Berechnung der nachfolgenden Tabelle sind übrigens sämmtliche Glieder beibehalten worden.

Diese Formel gibt nun die Abhängigkeit des Kammerraumes von dem ursprünglichen Gehalt der Gase an schwefliger Säure und gestattet, die besten Verhältnisse zu erforschen. Man kann natürlich nur dann

n einem kleinstmöglichen Kammerraume sprechen, wenn der zu ge-
ıttende Schwefelverlust genau festgesetzt ist, wenn also das Verhältniss
S gegeben ist. Setzt man den Werth desselben gleich C und behält
r das erste Glied in der Klammer bei, so lautet Formel (8):

$$K = \frac{V\,(2 - 3\,S)^3}{A\,.\,W\,.\,N} \log.\ nat.\ C.$$

Die Geschwindigkeit v des Gasstromes ist direkt proportional der
der Zeiteinheit verbrannten Menge Schwefel und umgekehrt propro-
nal dem Gehalt der Gase an schwefliger Säure. Man kann deshalb
statt V in die Formel den Ausdruck v : S setzen, wo dann v das Total-
lumen der in der Zeiteinheit von den Pyritöfen erzeugten schwefligen
ure bedeutet.

Ueber den Gehalt der Gase an Stickstoffverbindungen lassen sich
ei verschiedene Annahmen machen. Leitet man den Process so, dass
ın für je eine Tonne zu verbrennenden Pyrites eine gewisse Quantität
lpeter zersetzt, so werden die in den Gasen enthaltenen Stickstoff-
rbindungen dem Gehalt an schwefliger Säure proportional. Man kann
nn statt N setzen $\gamma\,.\,S$. Auf diese Weise verändert sich dann Formel
) in:

$$K = \frac{v}{\gamma\,.\,k\,.\,(0{,}42 - 3{,}572\,S)}\,\frac{[2 - 3\,S]^3}{S^2\,W} \log c.$$

acht man aber die andere Annahme über den Gehalt der Gase an
ickstoffverbindungen, nämlich die, dass die braune Farbe der Austritts-
ıse constant gehalten wird, so ist:

$$(10)\qquad K = \frac{v \times (2 - 3\,S)^3}{K\,.\,N\,.\,W\,(0{,}42 - 3{,}572\,S)\,S} \log.\,c.$$

Differenzirt man diese Gleichung nach S und setzt den Differential-
ıotienten gleich Null, so findet man die Bedingung unter welcher K
n Minimum wird, man findet, dass für die erste Annahme über die
ickstoffverbindungen dies Minimum eintritt, wenn die Gase folgende
ısammensetzung haben:

Am Eintritt der Kammern	SO_2	= 8,44 Proc.
	O	= 10,15
	N	= 81,41
Am Austritt der Kammern	O	= 6,78
	N	= 93,22

Macht man aber die zweite Annahme, so ergibt sich, dass die Zu-
mmensetzung der Gase folgende sein muss:

Am Eintritt der Kammern	SO_2	= 6,67
	O	= 12,33
	N	= 81,00
Am Austritt der Kammern	O	= 10,00
	N	= 90,00

ın darf annehmen, dass die beste Zusammensetzung der Gase zwischen
ısen beiden Grenzen liegt.

Vernachlässigt man in Formel (9) den Factor B^3, welcher einzig von der kleinen Contraction des Gesammtvolumens herrührt, so erhält man leicht ein solches mittleres Resultat. Es ergibt sich dann als Bedingungsgleichung für die beste Arbeit, dass:

$$S = \frac{2 \times 0,42}{2 \times 3,572} = 0,0784$$

sein muss. Dies ergibt für die Zusammensetzung der Gase:

$$\text{Eintrittsgas} \begin{cases} SO_2 = 7,84 \\ O = 10,92 \\ N = 81,24 \end{cases}$$

Austrittsgas $O = 7,93$ und $N = 92,07$.

Eine der letzten ähnliche Behandlung würde sich für Kammern, welche schweflige Säure verarbeiten, die von der Verbrennung von reinem Schwefel herstammt, ergeben, dass der Kammerraum ein Minimum wird, wenn:

$$S = (2 \times 0,42) : (3 \times 3) = 0,0933$$

oder wenn die Eintrittsgase 9,33 Proc. schweflige Säure und die Austrittsgase 8,14 Proc. Sauerstoff enthalten. In allen diesen Analysen schliesst die für schweflige Säure angegebene Zahl das Aequivalent des Schwefelsäureanhydrides mit ein, welches sich bei der Verbrennung bildete. Man beurtheilt die richtige Zusammensetzung am sichersten vermittels der Sauerstoffbestimmung am Ende der Kammern.

Es hat diese Theorie Resultate geliefert, welche sich zwischen den verschiedenen Meinungen bewegen. Es handelt sich jetzt blos noch darum einen weiteren Ueberblick zu geben über die Abänderungen, welche der Kammerraum erleiden muss, wenn man mit Gasen von anderer als der besten Zusammensetzung eine gleichgute Ausbeute erhalten will, und andererseits über die Veränderungen der Grösse des Schwefelverlustes, wenn man bei demselben Kammerraum Gase von verschiedener Zusammensetzung reagiren lässt.

Die folgende Tabelle ist nach Formel (8) berechnet und gibt

SO_2 am Eintritt in die Kammern Proc.	Sauerstoff in den Austritt-Gasen Proc.	Kammerraum nöthig bei 0,5 Proc. Schwefel-Verlust	Schwefel-Verlust bei 1 Kubikm. Kammerraum Proc.
4	14,77	2,563	12,66
5	13,05	1,771	5,03
6	11,30	1,360	2,03
7	9,5	1,134	0,93
7,5	8,56	1,065	0,69
8	7,62	1,021	0,55
8,5	6,66	1,000	0,50
9	5,69	1,006	0,52
10	3,70	1,130	0,92
11	1,61	1,752	4,88

die Grösse des nöthigen Kammerraumes für 1 Kilogrm. Schwefel, um eine Ausbeute von 99,5 Proc. der theoretischen Menge zu erzielen, unter der Annahme, dass eine solche Ausbeute unter den günstigsten Umständen mit einem Kammerraum von 1 Kubikm. für 1 Kilogrm. Schwefel für 24 Stunden möglich ist.

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass bei gleichem Kammerraum für Gase, welche 6 bis 10 Proc. schweflige Säure am Eintritt, oder 11 bis 4 Proc. Sauerstoff am Austritt enthalten, der Schwefelverlust nur zwischen solchen Grenzen variirt, wie sie in der Praxis oft vorkommen, und dass nur ganz bedeutende Abweichungen im Gehalte an schwefliger Säure sich stark fühlbar machen. Sie zeigt aber auch, dass mit abnehmendem Gehalt an schwefliger Säure und mit abnehmendem Gehalt an Sauerstoff eine ganz bedeutende Vergrösserung des Kammerraumes nöthig wird, um noch eine gute Ausbeute zu ermöglichen.

Die Hauptresultate der vorstehenden Entwicklungen sind:

1) Die von einem Kammersystem geleistete Arbeit hängt wesentlich ab von der Menge der Stickstoffverbindungen, welche in den Gasen enthalten sind und von der Stärke der erzeugten Säure.

2) Die Arbeit der aufeinanderfolgenden Kammern nimmt ab, annähernd in geometrischer Reihe. Ein Gleiches gilt von dem Temperaturüberschuss der Kammern über die Umgebung.

3) Die Temperatur der ersten Kammer eines Systems hängt davon ab, welchen Bruchtheil des ganzen Systems der Rauminhalt der ersten Kammer bildet.

4) Die beste Zusammensetzung der Gase ist diejenige, welche in den Austrittsgasen ungefähr 8 Volumprocente Sauerstoff aufweist, gleichgültig, ob die Kammern mit Pyritöfen oder Schwefelöfen verbunden sind.

F. Benker und H. Lasne in Paris (*D. R. P. Nr. 17154) wollen zur Vermeidung der Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation am Fusse des Gay-Lussac-Thurmes feuchte Schwefligsäure einführen (vgl. J. 1881. 165).

Das Verhalten der Untersalpetersäure in der Schwefelsäurefabrikation untersuchte G. Lunge[1]). Entgegen den erwähnten Angaben von Benker und Lasne, dass die Kammeraustrittgase sämmtliche Stickstoffsauerstoffverbindungen als Untersalpetersäure enthalten, welche mit Schwefelsäure nur eine ganz lose Verbindung eingehe, zeigt G. Lunge[1]) im Anschluss an seine früheren Versuche (vgl. J. 1879. 288. 1881. 235), dass die Untersalpetersäure (N_2O_4 bez. NO_4) von Schwefelsäure von 60° B. sehr leicht und völlig absorbirt wird. Die erhaltene farblose Lösung verändert sich weder durch längere Erwärmung auf nahezu 100°, noch durch anhaltendes Durchsaugen von Luft, enthält also nicht unveränderte oder lose gebundene Untersalpetersäure, sondern verhält sich genau wie ein Gemisch von Schwefelsäure,

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 489 und 495.

Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Somit ist die Theorie von Benker und Lasne falsch. Ihr Verfahren, welches in verschiedenen Fabriken eingeführt, in einigen aber schon wieder verlassen wurde, ist nur in so weit neu, als sie Schwefligsäure und Wasserdampf in einem besonderen Apparate vornehmen [1]). Ein günstiger Erfolg ist durch die Einführung von Schwefligsäure nur da zu erwarten, wo man unzweckmässige Apparate verwendet oder nicht auf richtige Mischung der Gase achtet. Wo man z. B. mit einem zu grossen Luftüberschuss arbeitet oder zu geringen Absorptionsraum im Gay-Lussac-Thurm besitzt oder beides, in welchen Fällen viel salpetrige Gase unabsorbirt fortgehen können, da wird die Einführung von Schwefligsäure vielleicht nützlich gewirkt haben, indem ein Theil des Kammerprocesses sich in den Gay-Lussac-Thurm verlegte und dadurch zugleich eine gewisse, aber sicher nicht sehr bedeutende Mehrproduktion von Schwefelsäure erzielt wurde. Bei richtiger Gasmischung, genügendem Kammer- und Gay-Lussac-Raum wird aber kaum ein Vortheil entstehen. Ausserdem verlangt dieses Verfahren eine unausgesetzte Aufsicht darüber, dass genau so viel Schwefligsäure und Wasserdampf eingeführt werde, um mit der nur bei schlecht geführten Kammern in den Austrittsgasen vorhandenen Untersalpetersäure die Nitrosylschwefelsäure zu bilden. Sobald Schwefligsäure und Wasser im Ueberschuss sind, werden diese denitrirend auf die Nitrosylschwefelsäure wirken; es wird die blauviolette Lösung der unbeständigen, zwischen NO und N_2O_3 (bez. NO_2 und NO_3) liegenden Verbindung entstehen und Stickoxyd in die Luft entweichen, so dass die grösste Vorsicht nöthig ist, um nicht mehr Schaden als Nutzen zu stiften. Denkbar ist noch folgende Erklärung der zuweilen beobachteten günstigen Wirkung der Schwefligsäure. Es ist, namentlich bei zu weitem Gay-Lussac-Thurm, kaum möglich, die entweichenden Gase in vollständige Berührung mit der Absorptionssäure zu bringen, so dass nicht unbedeutende Mengen von salpetrigen Gasen zwischen der herunter tropfenden Säure hindurch entweichen können. Wenn aber nun Schwefligsäure eingeblasen wird, so muss diese sich natürlich dieselben Kanäle wie die anderen Gase suchen, mischt sich dabei gründlich mit diesen und hält diejenigen salpetrigen Verbindungen zurück, welche in diesen Kanälen der Berührung mit der flüssigen Säure entgangen sind. Da stets Sauerstoff im Ueberschusse zugegen ist, so wird nicht nur Untersalpetersäure, sondern auch salpetrige Säure reagiren: $N_2O_3 + 2O + 2SO_2 + H_2O = 2SO_2.OH.ONO$. So lange also nicht Schwefligsäure im Ueberschuss ist, wird kein Stickoxyd entstehen und kann also auf diesem Wege der Verlust an Stickstoffverbindungen verringert werden. Bei ganz normal gebauten und arbeitenden Gay-Lussac-Thürmen wird aber eine solche Correktion gar nicht nöthig sein. — Bemerkenswerth ist noch, dass obiges Verhalten der Untersalpetersäure gegen Schwefelsäure ein neuer Beweis für die Existenz des Moleküles N_2O_3 im Dampfzustande ist. — Auch nach

1) Vgl. Schwarzenberg: Schwefelsäurefabrikation 1865 S. 396.

ueren Angaben [1]) ist das Verfahren von Benker und Lasne in einer
nzen Reihe von englischen Fabriken ausgeführt worden, u. a. in sehr
ündlicher Weise bei Chance. Der Erfolg stimmt mit dem, was nach
en erwähnten Untersuchungen vorausgesagt war, nämlich dass bei
rmal arbeitenden Kammern mit richtig construirten Apparaten das
erfahren keinen Nutzen geben werde. Es wird mitgetheilt, dass das
enker und Lasne'sche Verfahren in keiner einzigen englischen
abrik günstige Resultate gegeben habe. Dasselbe ist der Fall mit
nem Versuche gewesen, den man in Schottland mit dem Richters'-
hen Verfahren (J. 1881. 162) gemacht hat.

Die Einführung von Salpeter in Form von wässeriger
ösung ist nach Lunge im Rückgange begriffen; sowohl das direkte
inlaufen in den Gloverthurm, als auch das Burnand'sche Verfahren
nd fast überall wieder aufgegeben.

Von W. Weldon [2]) wird der wenig günstige Erfolg des Verfahrens
on Lasne und Benker bestätigt. — Nach einem Bericht über die
nglische Sodaindustrie von H. Schäppi [3]) wird mit dem Ver-
hren von Benker und Lasne in stark angestrengten Kammern wenig
ewonnen. — Die Mehrzahl der englischen Schwefelsäurekammern
rbeiten ohne streng wissenschaftliche Aufsicht und deswegen mit oft
hr hohem Salpeterverbrauche, der sogar in einigen der bekanntesten
nd grössten Fabriken 5 bis 8 Proc. erreicht. Zum grossen Theile mag
ies dem gewöhnlich kleinen Kammerraume und der grossen Hitze, die
den Kammern herrscht (70 bis 90°) zuzuschreiben sein (man findet
ur ausnahmsweise Thermometer an Schwefelsäurekammern), da dabei
ine Reduction zu Stickoxydul stattfinden mag, die bei 80 Proc. Salpeter-
erlust höchstens 0,1 Volumprocente Stickoxydul in den Gasen liefern
ürde. In einigen Fabriken werden complicirte Systeme mit Hülfe von
rsat's Apparat geleitet. Durch Bestimmung von Säure und Sauer-
toff in den Verbindungskanälen der Kammern lässt sich der Zug leicht
nd sicher reguliren; es ist auch möglich, die Röstgase direkt zu be-
timmen und den Zug auf die einzelnen Pyritöfen zu vertheilen. Als
raktische Neuerung in der Zufuhr der Salpetergase in die Kammern
ird erwähnt, dass man eine concentrirte heisse Salpeterlösung mit
chwefelsäure in den Salpeterschalen zusammenfliessen lässt, wodurch
ine regelmässigere Entwickelung der Salpetersäure ermöglicht wird. —
on der Colonialregierung von Neuseeland war ein Preis für die
arstellung der ersten 500 Tonnen Schwefelsäure ausgesetzt worden,
m die Einführung dieser Industrie in das Land zu befördern. Der Preis
t wirklich gewonnen worden, indem zu Dunedin eine Fabrik errichtet
urde, welche jetzt in vollem Betrieb ist [4]). — In Italien waren im
ahre 1879 13 Schwefelsäurefabriken vorhanden, von denen eine

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 339.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 45.
3) Chem. Zeit. 1882 S. 1153 und 1169.
4) Vergl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 172.

Schwefelkiese und 12 Schwefel verarbeiteten. Von einiger Bedeutung ist nur je eine in Mailand, Turin, Grosseto und Neapel. Man fabricirt 50-, 60- und 66-grädige Säure (Bé.) und zwar 7140, 2210 und 3520 Tonnen, im Gesammtwerthe von 1 350 000 Frcs. Die 50-grädige Säure findet hauptsächlich Verwendung in den Superphosphat- und Stearinsäurefabriken, während die höher concentrirte Säure vorzugsweise in der Alaunfabrikation verbraucht wird. Die Produktion an Schwefelsäure ist geringer, als der Verbrauch im Lande.

Verwerthung der Stickstoffverbindungen aus Schwefelsäurefabriken. Obwohl die Ersparniss an Salpeter in der Schwefelsäurefabrikation jetzt schon sehr bedeutend ist, so entweichen doch nach G. Wachtel[1]) mit den Austrittsgasen aus dem Gay-Lussac-Thurme noch etwa 50 Proc. des Gesammtsalpeterverlustes. Zur Gewinnung dieser Stickstoffverbindungen kann man die Austrittsgase mittels Körting'schen Gebläses durch eine Retorte aus Gusseisen oder Thon saugen, welche mit Eisendrehspänen gefüllt und bis zur Rothglut erhitzt ist. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes werden dadurch in Ammoniak verwandelt, welches durch Schwefelsäure oder Salzsäure absorbirt werden kann.

Zur Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation wird nach R. S. Tjaden Moddermann[2]) die zu reinigende Schwefelsäure nach entsprechender Verdünnung mit Wasser bei Frostwetter in's Freie gesetzt. War die Zusammensetzung der Formel $H_2SO_4.H_2O$ (bez. $SO_3,2HO$) entsprechend richtig getroffen, so findet man meist am folgenden Tage die Säure fast ganz gefroren. Die Krystalle werden in mit Glas ausgelegten Schleuderapparaten von der Mutterlauge getrennt. Einmaliges Umkrystallisiren ist meist genügend für Blei und Arsen, nicht immer für die letzte Spur der Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Gefrierpunkte von Schwefelsäure. Nach Versuchen von G. Lunge[3]) erforderte beim Einsetzen von Schwefelsäure verschiedener Concentration in eine Eismischung die erste Abscheidung von Krystallen meist längere Abkühlung; war sie aber einmal eingetreten, so erfolgte sie viel leichter und stets bei derselben Temperatur, auch wenn die Krystalle vorher durch Erwärmen auf 30° vollständig geschmolzen worden waren. Als Gefrierpunkt wurde die Temperatur angesehen, bei der in mehrfach wiederholten Versuchen die ersten Krystalle auftraten. Während, mit Ausnahme des ersten Males, diese Temperatur in fast allen Fällen constant war, liess sich der Schmelzpunkt der Krystalle mehrfach nicht genau feststellen, da das Thermometer in regelmässigem Steigen blieb; wo derselbe also höher als der Gefrierpunkt ist, kann man den beobachteten Zahlen nicht dieselbe Genauigkeit beimessen.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 517.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 218.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 2649.

Die specifischen Gewichte wurden mit einer Mohr-Westphal'schen Wage bestimmt, für 15° corrigirt und daraus die Baumégrade nach der Formel $d = \frac{144,3}{144,3 - n}$ berechnet. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Sp. Gew. bei 15°	Grad B.	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58	flüssig bei —20°	—
1,691	59	—	—
1,712	60,05	—	—
1,727	60,75	—7,5°	—7,5°
1,732	61,0	—8,5	—8,5
1,749	61,8	—0,2	+4,5
1,767	62,65	+1,6	+6,5
1,790	63,75	+4,5	+8,0
1,807	64,45	—9,0†	—6,8
1,822	65,15	flüssig bei —20°	—
1,842	66	—	—

† In diesem Falle schwankten die verschiedenen Beobachtungen des Gefrierpunktes stark, zwischen —12° und —6°.

Das Volumgewicht des Schwefelsäuremonohydrates untersuchte A. Schertel[1]). Schon von Marignac und Roscoe[2]) ist festgestellt, dass weder durch Eindampfen der concentrirten Schwefelsäure, noch durch Destillation derselben das reine Monohydrat erhalten werden kann, sondern dass als Rückstand oder Destillat stets eine schwächere Säure von nur etwa 98,5 Proc. Monohydrat gewonnen wird. Dittmar und Pfaundler[3]) zeigten, dass das reine Monohydrat bereits bei 30 bis 40° Anhydrid abgibt. Schertel hat nun reine concentrirte Säure durch Kochen auf etwa die Hälfte des Volums gebracht; der Rückstand enthielt 80,40 Proc. SO_3 = 98,50 Proc. H_2SO_4 und hatte das spec. Gew. 1,857 bei 0° auf Wasser von 0° bezogen. Wurde dieselbe Säure destillirt und die mit gleichbleibender Zusammensetzung übergehenden letzten Antheile gesondert aufgefangen, so enthielten dieselben 80,54 Proc. SO_3 = 98,66 Proc. H_2SO_4 und besassen das spec. Gew. 1,8575 bei 0°. Wird diese Säure mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure versetzt, so beobachtet man eine Abnahme des Volumgewichts, bis die Zusammensetzung des Monohydrats erreicht ist (vergl. J. 1878. 328). Für dieses wurde bei 0° das spec. Gew. 1,854 gefunden, in genauer Uebereinstimmung mit Marignac's Angabe. Weiterer Zusatz von Anhydrid verursacht nun das Wachsen des Volumgewichts, anfänglich in geringem, aber steigendem Verhältnisse zum Wachsen des Anhydridgehaltes, bis dieser die Höhe von 83 Proc. erreicht hat, von wo an die Zunahme an Gehalt und an Dichtigkeit in ziemlich gleichbleibender Proportion geschieht. Folgende Werthe wurden erhalten:

1) Journ. für [illegible] Chemie 26 S. 246.
2) Jahres[illegible] 1860 S. 64.
[illegible] S. 1 un[illegible]

Procente SO_3	=	H_2SO_4	Volumgewicht bei 0°
80,40		98,50	1,8570
80,54		98,66	1,8575
81,00		99,23	1,8558
81,10		99,35	1,8550
81,63		100,00	1,8540
81,86		100,28	1,8548
82,10		100,57	1,8577
82,55		101,13	1,8640
82,97		101,64	1,8722

Nach Versuchen von W. Kohlrausch[1]) ist die Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure, wenn $\Delta t = \Delta_{18}[1 - \gamma(t - 18)]$:

Proc. H_2SO_4	Dichtigkeit Δ_{18^0}	γ	Proc. H_2SO_4	Dichtigkeit Δ_{18^0}	γ
96,00	1,8372	0,00055	99,43	1,8348	—
96,87	1,8385	0,00055	99,79	1,8381	—
98,00	1,8379	0,00055	99,98	1,8422	0,00057
98,67	1,8372	—	100,20	1,8467	—
99,08	1,8358	—	101,12	1,8610	0,00057

Die Dichtigkeit der Schwefelsäure erreicht somit bei 97 Proc. ein Maximum von 1,8385, fällt dann langsam gegen das bei etwa 99,5 Proc. gelegene Minimum (1,8348) ab, um bei weiter zunehmendem Procentgehalt der Säure wieder sehr rasch zu wachsen; bei 101 Proc. H_2SO_4 (82,4 Proc. SO_3) ist die Dichte bereits 1,86 geworden (vergl. J. 1880. 240).

Messel[2]) beklagt die verschiedenen Angaben über das specifische Gewicht von Schwefelsäure und gibt als Beweis hierfür folgende (nicht einmal vollständige) tabellarische Uebersicht:

Bestimmt von	100 Proc. H_2SO_4		95 Proc. H_2SO_4	80 Proc. H_2SO_4	70 Proc. H_2SO_4	98 Proc. H_2SO_4
	Sp. G.	Temp. Fahrenh.	Sp. G.	Sp. G.	Sp. G.	Sp. G.
Dr. Ure	1,846	—	1,834	1,708	1,5975	—
do.	1,8485	60°	1,837	1,712	1,5975	—
Dalton	1,850	—	1,845	1,744	1,650	—
Parkes	1,8468	60°	—	—	—	—
Bineau	1,842	59°	1,837	1,732	1,615	—
Otto	1,8426	59°	1,8376	1,734	1,615	—
Kolb	1,842	59°	—	1,732	1,615	—
Kohlrausch	1,8342	64,5°	1,8352	—	—	1,8386
Lunge	—	—	1,840	1,740	1,607	—

M. Lyte macht im Anschluss daran auf die vielfach unrichtig getheilten Beaumé'schen Aräometer aufmerksam (vgl. J. 1880. 259),

1) Annal. der Physik 17 S. 82.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 5.

V. S. Squire[1]) auf den Einfluss der Verunreinigungen in der käuflichen äure auf das spec. Gew., während alle Tabellen sich nur auf reine äure bezögen.

G. Lunge[2]) berichtigt die Angabe von Lyte, dass die Grade es Beaumé'schen Aräometers die Procente von Kochsalzlösungen usdrücken sollen. Bekanntlich hat die englische Industrie den ausserrdentlich grossen Vorzug vor der deutschen und französischen, dass chon seit längerer Zeit in England für schwere Flüssigkeiten ganz allemein das Aräometer von Twaddell eingeführt ist, bei dem von Grad u Grad eine Verschiedenheit von 0,005 stattfindet, so dass z. B. 100° 'w. = 1,500 ist. Hierdurch ist nicht allein die Verwandlung von 'waddell-Graden in specifische Gewichte ohne alle Tabellen durch eine infache, im Kopfe auszuführende Rechnung möglich, sondern die Herellung von Aräometern sollte danach auch eine sichere Operation sein nd alle solche Instrumente durchaus mit einander übereinstimmen, wo ie auch gemacht sein mögen. Freilich müssten sie dann nach den wirkichen specifischen Gewichten angefertigt sein, während Lyte (wie es cheint ohne genügenden Grund) annimmt, dass die Twaddell'schen rade der gewöhnlichen Aräometer die Anzahl von Unzen Kochsalz in iner Kochsalzlösung bezeichnen. Jedenfalls wäre dies, wenn es vorāme, ein Missbrauch, welcher dem Systeme als solchem durchaus nicht nhängt. Lunge spricht sein Bedauern darüber aus, dass bisher durchus keine Aussicht vorhanden zu sein scheint, dieses so rationelle Aräoeter auf dem Continent einzuführen, wo wir nicht nur mit dem ohne 'abelle gar nicht auf specifische Gewichte zurückführbaren Beaumé-chen Aräometer behaftet sind, sondern noch dazu eine ganze Anzahl on verschiedenen Spindeln unter demselben Namen vorkommen. Wenn ir seit allgemeiner Annahme des metrischen Maass- und Gewichtsystemes den Engländern und Amerikanern voraus sind (vergl. S. 214), o sind diese es in Bezug auf unsere Aräometer für schwere Flüssigeiten. Es ist aber mindestens zu hoffen, dass in Deutschland die Beaumé'schen Aräometer in Zukunft nicht mehr, wie früher gewöhnich, durch Eintauchen in Salzlösungen oder in englische Schwefelsäure, ondern in rationeller Weise nach der Formel $d = 144{,}3 : (144{,}3 - n)$ raduirt werden (vgl. J. 1880. 259). Die Angabe, dass bei Schwefelure aus Rohschwefel die Verunreinigungen das spec. Gew. nicht merkch beeinflussen könnten, bezweifelt Lunge; sicher aber ist es, dass ei der jetzt in Deutschland ausschliesslich erzeugten Säure aus Kiesen e specifischen Gewichte erheblich höher sind, als dem Procentgehalt ch irgend einer der brauchbaren Tabellen für reine Säure entspricht. em Beaumé-Grad 66 = 1,842 bei 15° sollte hiernach chemisch ines Monohydrat entsprechen, während in Wirklichkeit die 66grädige chwefelsäure nur 95 bis höchstens 96 Proc. H_2SO_4 enthält und manch-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 6.
2) Dingl. polyt. Journ.

mal noch 1 bis 2 Proc. weniger zeigt. Freilich muss man bedenken, dass nicht nur bei den höchsten Concentrationen schon ein ganz unbedeutender Unterschied im Volumengewicht einem erheblichen Unterschiede im Gehalte entspricht, sondern dass auch das Volumengewicht der allerstärksten Säuren nach Kohlrausch wieder zurückgeht (vgl. J. 1878. 328), allerdings erst oberhalb der Grenze, bis zu welcher Schwefelsäure (abgesehen von rauchender) im Handel vorkommt.

Herstellung eines säurebeständigen Ueberzuges in eisernen, zur Destillation von Schwefelsäure bestimmten Gefässen. Nach W. Wolters in Kalk (D. R. P. Nr. 15 639) kann man durch Erhitzen eines Gemenges von pyroschwefelsauren Alkalien mit concentrirter Schwefelsäure in eisernen Gefässen einen Ueberzug von Schwefeleisen herstellen, welcher bei der Destillation von Schwefelsäure säurebeständig ist, wenn das saure schwefelsaure Natrium bei der Destillation in den Gefässen verbleibt.

Verwendung von Kupfer und Antimon haltigem Blei zu Schwefelsäure-Kammern. Nach Mittheilung von J. Glover[1]) wurden zur Prüfung der Verwendbarkeit von Blei zur Herstellung von Bleikammern Bleche der verschiedenen Legirungen 110 Tage lang in eine Bleikammer gehängt. Dabei verlor reines Blei 7,5 Proc. Mit Kupfer und Antimon legirtes Blei erlitt folgende Verluste:

Kupfergehalt	Verlust	Antimongehalt	Verlust
0,1 Proc.	7,1 Proc.	0,1 Proc.	8,1 Proc.
0,2	7,1	0,2	9,2
0,3	7,5	0,3	10,9
0,4	9,1	0,4	11,6
0,5	8,5	0,5	11,9
0,75	8,7		

N. Cookson[2]) erhitzte Blei mit Schwefelsäure verschiedener Concentration. Er fand, dass starke Säuren bei hoher Temperatur Antimon haltiges Blei stärker angreifen als reines Blei, schwächere Schwefelsäure bei niederer Temperatur aber weniger stark als Blei ohne Antimon.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Zink und Zinn untersuchten P. Muir und C. E. Robbs[3]). Zink gibt bei 4 bis 5° mit Schwefelsäure nach der Formel $H_2SO_4.5H_2O$ noch Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas, mit $H_2SO_4.6H_2O$ nur Wasserstoff. Schwefelsäure von $H_2SO_4.3H_2O$ wirkt bei 20° auf Zinn nicht mehr ein.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure. Nach B. Schulze[4]) beträgt die Verunreinigung des schwefelsauren Baryums bei Anwesenheit von viel Chloralkalien etwa 3 Proc. Der Niederschlag muss daher nach dem Glühen mit Salzsäure haltigem Wasser ausgewaschen werden.

1) Chemic. News 45 S. 105.
2) Chemic. News 45 S. 106.
3) Chemic. News 45 S. 70.
4) Landwirthschaftl. Versuchsst. 28 S. 161.

Beseitigung und Verwerthung der in Feuerungs- und Röstgasen enthaltenen Schwefligsäure (vgl. J. 1881. 169). R. Hasenclever in Aachen (D. R. P. Nr. 17 371) findet, dass Schwefelsäure aus Gasgemischen Schwefelsäuredämpfe und besonders in der Kälte auch Schwefligsäure aufnimmt (vgl. J. 1881. 168. 175).

H. Precht in Neu-Stassfurt (D. R. P. Nr. 17 000) verwendet Magnesiahydrat und Thonerdehydrat, welche beide aus Gasgemischen leicht Schwefligsäure unter Bildung von schwefligsauren Salzen aufnehmen, die dann durch Glühen in reine Schwefligsäure und in Magnesia bezieh. Thonerde übergeführt werden. Die technische Ausführung dieses Verfahrens bedingt zunächst eine Abkühlung der Rauchgase auf etwa 100°; auch ist es erwünscht, dieselben vorher möglichst von Schwefelsäure zu befreien und die Gase feucht der Einwirkung von Magnesiahydrat auszusetzen. Magnesiahydrat wird entweder, mit wenig Wasser angefeuchtet, in dicht schliessenden Kammern auf Horden ausgebreitet, oder als Magnesiamilch in einem mit Rührwerk versehenen Apparat mit den Röstgasen zusammengebracht. Der Gasstrom wird so geregelt, dass derselbe zunächst mit dem am meisten ausgenutzten Absorptionsmittel in Berührung kommt und die nahezu von Schwefligsäure befreiten Gase zuletzt über reines Magnesiahydrat geleitet werden. Das erhaltene krystallinische schwefligsaure Magnesium, $MgSO_3.6H_2O$ (bez. $MgO,SO_2 + 6HO$) ist mit geringen Mengen Magnesiahydrat verunreinigt und enthält etwa 30 bis 33 Proc. Schwefligsäure. Bei Anwendung von Magnesiamilch erhält man das schwefligsaure Magnesium als einen nahezu unlöslichen krystallinischen Niederschlag, während das gleichzeitig gebildete schwefelsaure Magnesium in Lösung geht. Durch Erhitzen des von anhängender Lauge möglichst befreiten schwefligsauren Magnesiums wird Magnesia regenerirt, die Schwefligsäure entweicht theils mit dem Krystallwasser bei 200°, theils erst bei höherer Temperatur und etwa 3 Proc. bleibt als Magnesiumsulfat im Rückstande. Das bei der Absorption der Schwefligsäure und beim Erhitzen des schwefligsauren Magnesiums gebildete Magnesiumsulfat kann durch Glühen mit Kohlenpulver in Magnesia, Schwefligsäure und Kohlensäure übergeführt werden; das hierbei entweichende Gas, welches auf 1 Vol. Kohlensäure 2 Vol. oder 66 Proc. Schwefligsäure enthält, wird wie die reine Schwefligsäure zur Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht. Die Kohle wird am besten mit der Magnesia vor der Absorption der Schwefligsäure gemischt und genügen 1 bis 2 Proc.; doch ist ein Ueberschuss an Kohle unschädlich und kommt das nächste Mal zur Wirkung. Die Magnesia wird bei diesem Verfahren fast vollständig wieder gewonnen und nur ein kleiner Verlust muss durch neues Material ersetzt werden. In gleicher Weise wie Magnesiahydrat, wenn auch langsamer, wirkt Thonerdehydrat, welches aus Röstgasen die Schwefligsäure bis zur Bildung von basisch schwefligsaurer Thonerde, $Al_2SO_5.4H_2O$ (bez. $Al_2O_3,SO_2 + 4HO$), absorbirt. Da diese nur 24 bis 27 Proc. Schwefligsäure [illegible] so ist die Regeneration der Thonerde weniger vortheilhaft [illegible] das Glühen des

schwefligsauren Magnesiums. — Das Precht'sche Verfahren mit Magnesia wird von F. M. Lyte[1]) empfohlen.

In entsprechender Weise verwendet Schnabel[2]) in Lautenthal (D. R. P. Nr. 16 860) Zinkoxyd (J. 1881. 190). Die Verdünnung der fraglichen Gasgemische mit Luft kann die Schädlichkeit der Schwefligsäure zwar vermindern, aber nicht beseitigen. Die Absorption durch Wasser (vgl. J. 1878. 306) ist schwierig und praktisch kaum ausführbar, besser die durch Wasser und Kalkstein (vgl. J. 1880. 247). Die Verarbeitung des Hüttenrauches auf Schwefelsäure ist nur bei Gasen mit mindestens 4 Proc. Schwefligsäure vortheilhaft. Noch weniger Aussicht haben die sonstigen Vorschläge zur Ueberführung der Schwefligsäure in Schwefelsäure. — Mit der Verwandlung der Säuren des Hüttenrauches in Schwefel hat Schnabel auf der Lautenthaler Hütte einen Versuch gemacht, indem er ein Gemenge von Schwefligsäure mit Wasserdampf über glühende Kohlen leitete. Die Schwefligsäure wurde vollständig reducirt. Man erhielt ein Gemenge von Schwefeldampf und Schwefelwasserstoff. Dasselbe wurde in einen mit Quarzstücken angefüllten Bleithurm geführt, in welchem der Schwefelwasserstoff mit neuen Mengen von Schwefligsäure in Berührung gebracht und dadurch in Schwefel verwandelt wurde. Durch den Thurm liess man eine Lösung von Chlornatrium herabrieseln, wodurch der Schwefel in flockiger Form abgeschieden wurde. Der Schwefelwasserstoff wurde ebenfalls vollständig unschädlich gemacht. — Die Reduction der Schwefligsäure durch Schwefelwasserstoff stellte sich nach dortigen Versuchen als unvortheilhaft heraus, ebenso die Verwendung von Schwefelcalcium. — Von den in Lautenthal angestellten Versuchen, die Säuren des Schwefels durch Bildung von Salzen zu absorbiren, schlug der mit Abbränden von Kupfer haltigem Schwefelkies, welche durch den Chlorürungsprocess entkupfert waren, fehl, da man nur sehr dünne Laugen von Ferrosulfat und Ferrisulfat erzielen konnte. Auch die Herstellung von Aluminiumsulfat durch Einwirkenlassen der Röstgase auf böhmischen Thon scheiterte an der langsamen Einwirkung. Nun wurde ein Thonschiefer von nachfolgender Zusammensetzung versucht:

Kieselsäure	59,47
Eisenoxydul	6,71
Thonerde	22,41
Manganoxydul	0,37
Kalk	0,68
Magnesia	0,40
Kali	2,01
Natron	0,44
Phosphorsäure	0,30
Kupferoxyd	0,05
Antimon	0,06
Glühverlust	5,99
	98,89

[1]) [Ch]em. Industr. 1882 S. *165.
[2]) [B]erg-, Hütten- u. Salinenwesen 1881 S. 395.

Thonschiefer wurde in grossen Kästen auf Rosten so ausgebreitet, die gröberen Stücke zu unterst und auf diesen die feinen Stücke . Nachdem die ganze Masse mit Wasser angefeuchtet war, liess die in Kiesbrennern und Stadeln entbundenen Röstgase des Blei- durch dieselben hindurchstreichen. Es trat eine ziemlich gute rption der Säuren des Schwefels ein. Durch zeitweises Auslaugen chiefers wurden die gebildeten Salze in Lösung gebracht. Die- bestanden aus Ferro- und Ferrisulfaten mit verhältnissmässig gen Mengen von Aluminiumsulfat, weil von dem im Thonschiefer ltenen Aluminium nur ein kleiner Theil in Sulfat überging. Ausser- var nahezu die Hälfte der in der Lauge enthaltenen Schwefelsäure ien Zustande vorhanden. Mit Hilfe von Kaliumsulfatlösung sowohl, ch von Stassfurter Kainit liess sich, wie Versuche ergaben, zwar herstellen; indess musste vor dem Zusatze dieser Salze zur Lauge sulfat auskrystallisirt werden. Ausserdem erhielt man an freier efelsäure reiche Mutterlaugen, welche wieder für sich unschäd- gemacht werden mussten. Das Verfahren wurde daher wieder sen.

Es wurden nun auf Grund weiterer Versuche Holzkästen mit einer über einander liegender Holzroste versehen, auf welchen basisches arbonat in faustgrossen Stücken 0,5 Meter hoch ausgebreitet wurde. Röstgase liess man unter den untersten Rost treten und durch tliche Schichten des Zinkcarbonates aufsteigen. Bei Anwendung hinreichenden Anzahl Schichten trat eine vollständige Absorption äuren des Schwefels aus einem Gasgemenge ein, welches bis 2,5 Proc. Schwefligsäure enthielt. Dabei wurden die Stücke des basi- Zinkcarbonates in wenigen Tagen in Zinksulfit mit einer gewissen e von Zinksulfat umgewandelt. Letzteres rührte theils von der in Röstgasen enthaltenen Schwefelsäure, theils von einer Oxydation ulfites her. Das Zinksulfit bestand im Durchschnitt aus 25 bis roc. Wasser, 40 Proc. Zinkoxyd und 31 Proc. Schwefligsäure. rdem waren demselben stets gewisse Mengen von Zinkoxyd bei- ngt. Wenn man das Salzgemenge zur Rothglut erhitzte, so erhielt ein Gemenge von Zinkoxyd und basischem Zinksulfat mit 15 bis roc. Schwefelsäure. Dieses Gemenge, eine weisse poröse Masse Aussehen des Bimssteins, das regenerirte Absorptionsmittel, wurde beim Glühen eines Gemenges von Zinksulfit und Zinksulfat er- , mochte man basisches Zinkcarbonat, Zinkoxyd oder das gedachte nge selbst zur Absorption bezieh. Herstellung von Zinksulfit oder ulfat verwendet haben. — Das Absorptionsvermögen dieses Ge- es hängt namentlich von dem richtigen Wassergehalt ab. Ist die alzbildung erforderliche Wassermenge nicht vorhanden, so hört die tzung der Masse nach einiger Zeit auf, nimmt aber ihren Fortgang, genügend Wasser zugeführt wird. Da bei der Lagerung dieser n auf Rosten die Absorption wegen des leichten Versetzens der ffnung schwierig ist, so wurden die Stücke auf Hürden ausgebreitet,

über welche man die erforderliche Menge Wasser tröpfeln liess. Eine so vollständige Zersetzung wie bei dem basischen Zinkcarbonat konnte aber erst dann erreicht werden, als man das Gemenge in ein gleichmässiges Pulver verwandelte, mit Wasser anfeuchtete und auf Hürden in dünner Schicht ausbreitete, welche von Zeit zu Zeit umgestochen wurde. Versuche, das Umstechen bezieh. Umrühren der den Röstgasen ausgesetzten Masse durch Rührwerke der verschiedensten Art zu bewirken, ergaben hinsichtlich der Vollständigkeit der Zersetzung ebenso ungünstige Resultate wie Versuche, die in Zersetzung begriffene Masse durch Thürme mit gezahnten Bleidächern herabfallen zu lassen. Der Grund ist darin zu suchen, dass die unvollständig zersetzte Masse sich fest an die Rührer, die Bleidächer und die Wände der Gefässe ansetzte und dadurch der Zertheilung und weiteren Zersetzung entging. Reines Zinkoxyd bedeckt sich, wenn es mit Wasser angefeuchtet und auf Hürden ausgebreitet wird, sofort mit einer dichten Kruste von Zinksulfit, welche die weitere Einwirkung der Säuren des Schwefels verlangsamt, in manchen Fällen sogar aufhebt. Es wurde deshalb aus Wasser und Zinkoxyd eine Art Milch hergestellt, welche man durch mit Reisig gefüllte Thürme herabfliessen liess, während die Röstgase der Milch entgegentraten. Die Absorption der Säuren des Schwefels war eine ausgezeichnete, indem an den Austrittsrohren der Thürme keine Spur von Schwefligsäure wahrzunehmen war. Dagegen wollte es nicht gelingen, eine vollständige Umwandlung des Zinkoxydes in Zinksulfit zu bewirken, indem das letztere sich mit unzersetztem Zinkoxyd mengte und zu einer dichten Kruste erstarrte, welche sich am Reisig festsetzte und die Thürme verstopfte. Ausserdem bildeten sich grosse Mengen von Zinksulfat. Dieselben Uebelstände traten bei Anwendung von Thürmen mit gezahnten Bleidächern ein. Rührwerke begegneten den nämlichen Schwierigkeiten, indem sich das unvollständig zersetzte Gemenge an die Rührer und die Wandungen der Apparate ansetzte. Dagegen wurde auch hier eine völlige Zersetzung erreicht, wenn das auf Hürden ausgebreitete, mit Wasser angefeuchtete Zinkoxyd in kurzen Zwischenräumen umgestochen und mit Wasser benetzt wurde. — Das Glühen des bei der Absorption erhaltenen Gemenges von Zinksulfit und Zinksulfat geschieht am vortheilhaftesten in Muffelöfen mit mehreren liegenden Muffeln. Ein Versuch, die Zersetzung durch überhitzten Wasserdampf zu bewirken, missglückte völlig. Glühte man ohne Zusatz von Kohle, so war nach 4 Stunden die Austreibung der Säuren bis auf 20 Proc. Schwefelsäuregehalt bewirkt. Bei Zusatz einer dem Sulfatgehalt entsprechenden Menge Kohle war die Austreibung der Säuren in weniger als 4 Stunden bis auf Bruchtheile von Procent beendigt; zur Herstellung von 3 Tonnen Zinkoxyd wurde 1 Tonne Steinkohlen verbraucht. Die entweichenden Gase liessen sich am vortheilhaftesten zur Schwefelsäurefabrikation verwenden.

Die erste grössere Anlage zur Unschädlichmachung der Säuren des Schwefels auf die gedachte Weise ist Anfangs 1880 zu Lautenthal in

gesetzt worden. Die in 3 Röststadeln, welche überwölbt sind
150 Bleistein fassen, entwickelten Röstgase gehen zuerst zur
lung und Zurückhaltung von Flugstaub durch einen mit feuchten
efüllten Holzkasten, gelangen dann in ein System von Absorptions-
, in welchem sie von ihrem Gehalte an Säuren des Schwefels
werden, und treten schliesslich in eine heisse Esse. Die Ab-
nskästen sind so mit einander verbunden, dass sie aus dem Systeme
haltet bezieh. in dasselbe eingeschaltet werden können, ohne dass
emmung des Gasstromes eintritt. Die Kästen haben theils über
er liegende Roste, theils Hürden. Auf den Rosten wird das
e Zinkcarbonat und auf den Hürden das Zinkoxyd ausgebreitet.
Vasserleitung führt dem letzteren so viel Wasser zu, dass es stets
bleibt. Das zersetzte Absorptionsmittel wird durch Glühen im
offen regenerirt; die ausgetriebenen Säuren des Schwefels gelangen
Bleikammer. Nach den bisherigen Erfahrungen werden durch
erth der gewonnenen Schwefelsäure die Kosten der Unschädlich-
ng gedeckt. — Es wurde dann eine grössere Anlage gebaut,
s aus einem System von Röststadeln, einem Kühlapparat, einem
n von Absorptionskästen, einigen Absorptionsthürmen und mehreren
fen besteht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik. Die
tionskästen sind durch Bleirohre so mit einander verbunden, dass
schen Röstgase mit dem beinahe zersetzten Absorptionsmittel, die
pften Gase mit dem frischen Zinkoxydgemenge zusammengebracht
n können. — Da zu der Entfernung des Gesammtschwefels aus
rsetzten Absorptionsmittel immer eine sehr geringe Menge Kohle
engt werden muss, so wird sich allmählich Asche in dem Zinkoxyd
meln und nach längerem Gebrauche desselben so überhand nehmen,
as Zinkoxyd aus derselben entfernt werden muss. Zu diesem
e wird das Gemenge von Zinkoxyd und Asche zuerst angefeuchtet
lüttenrauche ausgesetzt, wobei es sich in Folge der Bildung von
lfit in eine feste Masse verwandelt. Diese Masse wird in Thürme
, in welchen die letzten Antheile der Säuren des Schwefels mit
inkoxyd in Berührung kommen, während von oben Wasser herab-
und das sich allmählich bildende Zinksulfat auflöst. Die am Fusse
hürme abfliessende Zinksulfatlösung dient zum Anfeuchten des in
bsorptionskästen vorhandenen Zinkoxydes. Auf solche Weise ge-
man einerseits das in der Asche enthaltene Zinkoxyd zurück,
nd man andererseits die letzten Spuren von Säuren des Schwefels
m Hüttenrauche entfernt.

Nach Th. Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 17397) wird
hwefligsäure haltige Gasgemisch durch einen Schachtofen geleitet,
r mit Eisenoxyd und Kohle gefüllt ist. Gleichzeitig wird etwas
phärische Luft mit eingetrieben, um die Verbrennung der Kohle
erhalten, so dass die Säuren des Schwefels und das Metalloxyd
rt werden und sich als Schwefeleisen am Boden des Schachtofens
meln (vgl. J. 1881. 178).

Kosmann[1]) bespricht die Verwerthung der Schwefligsäure mittels Schwefelcalcium (vgl. J. 1881. 182. u. 189). Auf der Kunigundenhütte führt der aus dem Freiberger Doppelröstofen abgehende Abzugskanal *A* (Fig. 39 u. 40) in die Flugstaubkammern *B* des neben dem Röstofen errichteten Absorptionsthurmes, welcher aus 4 neben einander liegenden 7,7 Meter hohen, 0,8 Meter breiten und 1 Meter tiefen Kammern *C* bestehen. Ueber dem Wasserabschluss und unter der Decke des Thurmes sind in den Scheidewänden abwechselnd Durchgangsöffnungen *a* für die

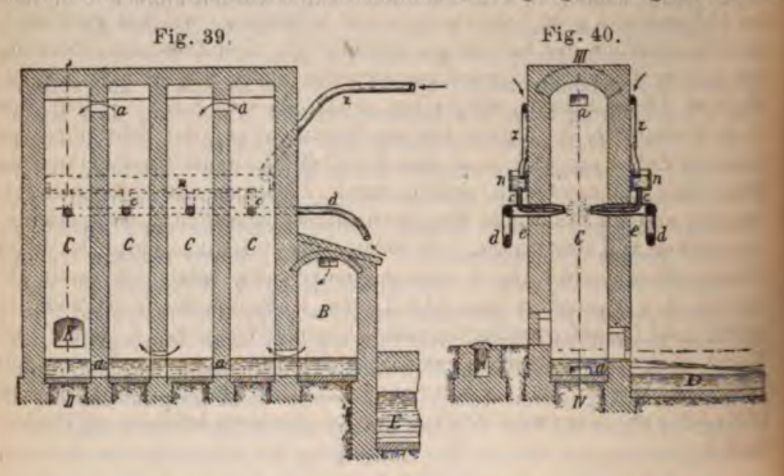


Fig. 39. Fig. 40.

auf- und niedersteigende Bewegung der Rauch- und Röstgase gelassen. Die Kammern sind über dem Boden mit kleinen Reinigungsöffnungen versehen, welche während des Betriebes bis auf die letzte verblendet sind, aus der die sich über dem Wasserabschluss sammelnde Flüssigkeit abfliesst. Aus der letzten Kammer gehen die Gase durch die Oeffnung *K* in einen unterirdischen Kanal, welcher zu einer 40 Meter hohen Esse führt. Die aus den Kammern austretende Flüssigkeit sammelt sich in den vor dem Thurme unterhalb der Reinigungsöffnungen angelegten Sümpfen *D*, aus welchen sie in die Grube *E* tritt. Dieser Absorptionsthurm nimmt die abgehenden Gase von 2 Doppelröstöfen auf, in welchen täglich je 2500 Kilogrm. Beschickung, zusammen also 5 Tonnen verarbeitet werden. Der Schwefelgehalt der meist Galmei haltigen Blenden wechselt von 8 bis 12 Proc., so dass täglich 800 bis 1200 Kilogrm. Schwefligsäure entwickelt werden. Zur Seite des Absorptionsthurmes ist der Behälter für die Lauge aufgestellt, aus welchem diese mittels zweier Rohre *z* zu den Gerinnen *n* am Thurme geleitet wird. — Zur Einführung der Absorptionsflüssigkeit in die Kammern des Thurmes ist auf den beiden Längsseiten ein Dampfleitungsrohr *d* angebracht, von welchem die Zerstäubungsrohre *e* durch die Seitenwände des Thurmes

1) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1882 S. 387.

Betrieb gesetzt worden. Die in 3 Röststadeln, welche überwölbt sind und je 150 Bleistein fassen, entwickelten Röstgase gehen zuerst zur Abkühlung und Zurückhaltung von Flugstaub durch einen mit feuchten Koks gefüllten Holzkasten, gelangen dann in ein System von Absorptionskästen, in welchem sie von ihrem Gehalte an Säuren des Schwefels befreit werden, und treten schliesslich in eine heisse Esse. Die Absorptionskästen sind so mit einander verbunden, dass sie aus dem Systeme ausgeschaltet bezieh. in dasselbe eingeschaltet werden können, ohne dass eine Hemmung des Gasstromes eintritt. Die Kästen haben theils über einander liegende Roste, theils Hürden. Auf den Rosten wird das basische Zinkcarbonat und auf den Hürden das Zinkoxyd ausgebreitet. Eine Wasserleitung führt dem letzteren so viel Wasser zu, dass es stets feucht bleibt. Das zersetzte Absorptionsmittel wird durch Glühen im Muffeloffen regenerirt; die ausgetriebenen Säuren des Schwefels gelangen in die Bleikammer. Nach den bisherigen Erfahrungen werden durch den Werth der gewonnenen Schwefelsäure die Kosten der Unschädlichmachung gedeckt. — Es wurde dann eine grössere Anlage gebaut, welches aus einem System von Röststadeln, einem Kühlapparat, einem System von Absorptionskästen, einigen Absorptionsthürmen und mehreren Glühöfen besteht in Verbindung mit einer Schwefelsäurefabrik. Die Absorptionskästen sind durch Bleirohre so mit einander verbunden, dass die frischen Röstgase mit dem beinahe zersetzten Absorptionsmittel, die erschöpften Gase mit dem frischen Zinkoxydgemenge zusammengebracht werden können. — Da zu der Entfernung des Gesammtschwefels aus dem zersetzten Absorptionsmittel immer eine sehr geringe Menge Kohle beigemengt werden muss, so wird sich allmählich Asche in dem Zinkoxyd ansammeln und nach längerem Gebrauche desselben so überhand nehmen, dass das Zinkoxyd aus derselben entfernt werden muss. Zu diesem Zwecke wird das Gemenge von Zinkoxyd und Asche zuerst angefeuchtet dem Hüttenrauche ausgesetzt, wobei es sich in Folge der Bildung von Zinksulfit in eine feste Masse verwandelt. Diese Masse wird in Thürme gefüllt, in welchen die letzten Antheile der Säuren des Schwefels mit dem Zinkoxyd in Berührung kommen, während von oben Wasser herabrieselt und das sich allmählich bildende Zinksulfat auflöst. Die am Fusse der Thürme abfliessende Zinksulfatlösung dient zum Anfeuchten des in den Absorptionskästen vorhandenen Zinkoxydes. Auf solche Weise gewinnt man einerseits das in der Asche enthaltene Zinkoxyd zurück, während man andererseits die letzten Spuren von Säuren des Schwefels aus dem Hüttenrauche entfernt.

Nach Th. Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 17397) wird das Schwefligsäure haltige Gasgemisch durch einen Schachtofen geleitet, welcher mit Eisenoxyd und Kohle gefüllt ist. Gleichzeitig wird etwas atmosphärische Luft mit eingetrieben, um die Verbrennung der Kohle zu unterhalten, so dass die Säuren des Schwefels und das Metalloxyd reducirt werden und sich als Schwefeleisen am Boden des Schachtofens ansammeln (vgl. J. 1881. 178).

Rückstand	64,75
Schwefel	4,60
Schwefelsäure	13,18
Eisenoxyd	6,02
Manganoxyd	0,37
Kalk	3,69
Magnesia	0,53
Bleioxyd	5,25
Wasser	0,50
Kohle	0,80
	99,69

Scheidet man die durch passende Vorrichtungen zu beseitigen Flugstaubbestandtheile aus, so würde sich ergeben:

Schwefel	29,3
Schwefelsäure	40,4
Kalk	23,6
Magnesia	3,4
Wasser	3,2
	99,9

Ein solches Produkt würde für die fernere Verwerthung des Schfels zur Schwefelsäurefabrikation wohl geeignet sein. Die Kosten di Verfahrens betragen:

100 Kilogrm. Schwefel	16,00 M.
36 Kilogrm. gebrannter Kalk zu 2 M. für 100 Kilogrm.	0,72
Bereitung der Lauge einschliesslich Wasser	0,50
	17,22 M.
Daraus ergeben sich 425 Liter Calciumsulfhydrat, zu deren Verdünnung und weiteren Verwendung rund 89 Kubikm. Wasser verbraucht werden, d. i. zu je 4 Pf.	3,56 M.
	20,78 M.
Diese Menge wird verbraucht zur Abröstung von 13 375 Kilogrm. Blende in 2,675 Tagen und werden für Dampf und Bedienung der Pumpe aufgewendet täglich 1 M., daher auf 2,67 Tage	2,67 M.
Zusammen	23,45 M.

Für je 100 Kilogrm. Blende würden danach die Röstkosten etwa 17,6 Pf. zu erhöhen sein, welcher Betrag sich um etwa 7 Pf mässigen würde, wenn der Schwefel nach Abhaltung des Flugsta verwerthbar würde. Dazu ist zu bemerken, dass die Entsäuerung Röstgase mit Kalkmilch etwa 13,9 Pf. kostet (vgl. J. 1880. 248). wiefern es gelingt, obige Kosten zu ermässigen durch Verwendung Gaskalk, Sodarückständen u. dgl. müssen weitere Versuche lehren. sonders nothwendig erscheint aber die ausreichende Anlage von F staubkammern.

Die Untersuchung zweier Flugstaubproben von den Röst der Silesia-Hütte bei Lipine (I) und der Godulla-Hütte bei Morgen (II) ergab:

	I		II	
Zinkoxyd, basisch	8,40	26,20	8,20	20,20
Desgl., löslich	17,80		12,00	
Eisenoxydul, löslich	2,16		2,52	
Eisenoxyd, löslich	2,40		4,20	
Bleioxyd	3,38		4,26	
Schwefelsäure, unlöslich an ZnO und PbO	6,46	26,89	8,04	26,88
Desgl., löslich	20,43		18,84	
Wasser	6,59		9,00	
Rückstand (meist Eisenoxyd)	31,80		32,42	
	99,42		99,58	

Wie bereits die Reckehütte in Rosdzin, so richtet jetzt auch die Zinkhütte Silesia zu Lipine zur Nutzbarmachung der Schwefligsäure Hasenclever'sche Röstöfen (vgl. J. 1878. 302) in Verbindung mit Schwefelsäurefabrikation ein [1]). Bisher wurden in Lipine in 16 Freiberger Röstöfen täglich 80 Tonnen Zinkblende verarbeitet; dieselben ruhten jährlich nur 2 Monate zur Zeit der Kornblüthe, welche Pause zur Inventuraufnahme, Reparatur u. dgl. verwendet wurde. Im Jahre 1881 wurden 29 029 Tonnen Blende verarbeitet mit etwa 15 Proc. Schwefel, entsprechend 8700 Tonnen Schwefligsäure, welche durch Kalkmilch absorbirt werden musste. Diese Entsäuerung der Röstgase geschieht in einem Absorptionsthurm mit mehreren Kammern und in einem etwa 100 Meter langen Abzugskanale, über welchem ein 15 Centim. weites Rohr liegt, welches die Kalkmilch zuführt. Von dem Zuflussrohre über dem Abzugskanale führen in Abständen von je 10 Meter kurze Röhren in den Kanal hinein, deren Mündungen mit Brausen versehen sind, und wird die Kalkmilch überdem durch kleine Körting'sche Injectoren angesaugt bezw. durch die Brausen hineingedrückt; der hierbei eintretende Wasserdampf wirkt ebenfalls noch nutzbringend. Man behauptet, dass durch diese Vorrichtung die Absorption der schweflig- und schwefelsauren Dämpfe höchst vollkommen erreicht wird, und zwar diejenige der ersteren gemäss den Bedingungen der behördlichen Concession bis zu einem Minimalgehalte von 0,005 Vol.-Proc. (vgl. J. 1880. 248). Der Abzugs- und Absorptionskanal führt unter die 60 Meter hohe Esse, die flüssigen Kalkschlämme aber werden vorher mittels eines kleinen Dampfhebewerks aus dem Kanale gehoben und in einer Röhrentour auf die nahe Halde von Zinkräumasche gedrückt, wo diese Flüssigkeit versickert.

Man baut nun 8 Hasenclever'sche Röstöfen mit 2 Bleikammersystemen. Auf jeden Ofen kommen täglich 2,5 Tonnen Blende zur Abröstung mit einem durchschnittlichen Schwefelgehalte von 20 Proc., mithin zusammen täglich 20 Tonnen, also erst $^1/_4$ der Gesammtproduktion. Abgesehen von der allmählichen Entwickelung einer solchen Anlage, wird immer nur der reichere Theil der Blenderze zur Abröstung für die gleichzeitige Schwefelsäuregewinnung gelangen können, da nur dieser hinreichend concentrirte Schwefelsäuredämpfe liefert, während ein

1) Chem. Zeit. 1882 S. 1137.

übriger beträchtlicher Theil der zu verhüttenden Blenderze theils an sich ärmer ist (eine Blende von weniger als 12 Proc. Zinkgehalt verlohnt überhaupt die Abröstung und Verhüttung nicht), theils neben den Carbonaten nur geringen Blendegehalt aufweist, welche Erze zwar auch der eigentlichen Abröstung bedürfen, aber für die Schwefelsäurefabrikation zu verdünnte Gase liefern würden und daher sich für die Hasenclever-Oefen nicht eignen. Es wird daher immer noch ein grosser Theil der zu verhüttenden Blenderze in den Freiberger Oefen zur Abröstung gelangen. Die Bleikammern erhalten im Lichten 30 Meter Länge, 10 Meter Breite, 7 Meter Höhe in den Seitenwänden, welche schräge zugeführt werden bis zu 9 Meter Scheitelhöhe. An diese Kammer schliesst sich eine kleinere an. Die Verarbeitung von jährlich 6000 Tonnen Blende, aus welchen bei 20 Proc. Schwefelgehalt demgemäss rund 750 Tonnen Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation gewonnen würden, ergibt jährlich 3750 Tonnen Kammersäure von 50° B. Die bisherige Produktion von Schwefelsäure aus der Blendeabröstung beträgt nach der Reichsmontanstatistik auf der Reckehütte bei Rosdzin 5234 Tonnen Schwefelsäure von 60° B. im Werthe von 418 724 Mark. Die obigen 3750 Tonnen Kammersäure würden 2250 Tonnen 60° Schwefelsäure im Werthe von 180 000 Mark liefern.

W. J. Lovett[1]) bespricht die Nachweisung schädlicher Gase, welche aus chemischen Fabriken, Hütten u. dgl. entweichen und beschreibt ausführlich die (bekannten) Apparate zum Ansaugen und Untersuchen der Gasproben[2]).

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Reinigung von Schwefelkohlenstoff. Nach Versuchen von E. Obach[3]) wirken weder festes übermangansaures Kalium (vgl. J. 1881. 191), noch dessen neutrale oder angesäuerte wässrige Lösungen direkt auf reinen Schwefelkohlenstoff ein, ebenso wenig auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden, senfölartigen Stoffe oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht. Die durch reinen Schwefelkohlenstoff bewirkte langsame Reduction der Permanganatlösung erfolgt secundär durch den Schwefelwasserstoff, welcher namentlich bei Einwirkung des Lichtes durch Umsetzung mit dem Lösungswasser gebildet wird. Bei unreinem Schwefelkohlenstoff nimmt durch wiederholte und länger dauernde Behandlung mit Kaliumpermanganat die Menge des beim Verdampfen hinterbleibenden Rückstandes in den meisten Fällen zu. Kaliumbichromat entfernt ebenso wie Kaliumpermanganat den Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit ganz vollständig; der widrige Geruch der Schwefelöle zeigt sich noch immer, und

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. *209.
2) Vergl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 216.
3) Journ. für prakt. Chemie 26 S. 281.

der freie Schwefel hat ganz entschieden zugenommen. Bleichromat in dichtem geschmolzenem Zustande entfernt den Schwefelwassertoff sehr langsam, aber dennoch nach längerer Zeit vollständig. Die übelriechenden Oele sind auch nach langem Stehen nicht vermindert, und der freie Schwefel hat sich vermehrt. Calciumoxyd in der Form von gebranntem Kalk färbt sich sogleich intensiv gelb und der Schwefelwasserstoffgehalt nimmt mit der Zeit etwas ab, wird aber selbst nach längerem Stehen nicht gänzlich entfernt. Die übelriechenden Oele sind theilweise zersetzt, und auch in dem Gehalte an freiem Schwefel scheint eine Verminderung eingetreten zu sein. Chlorkalk entfernt den Schwefelwasserstoff auf der Stelle, ebenso wirkt er auf die Senföle, und, wie es scheint, selbst auf den freien Schwefel ein, wenigstens wurde nachher mit metallischem Quecksilber kein Schwefelquecksilber, sondern Quecksilberchlorür erhalten. Der Geruch nach unterchloriger Säure haftet dem Schwefelkohlenstoff aber selbst nach oftmaligem Waschen mit Wasser immer noch hartnäckig an. Quecksilberchlorid, welches von Cloëz vorgeschlagen wurde, wirkt sehr rasch auf den Schwefelwasserstoff ein, unter Bildung von Chlorwasserstoff, ebenso werden die übelriechenden Oele zum grossen Theile, jedoch nicht vollständig, entfernt; so zeigte sich ein Schwefelkohlenstoff noch immer übelriechend, nachdem er über ein Vierteljahr mit Quecksilberchlorid in Berührung gewesen war. Aehnliches wurde auch mit anderen Schwefelkohlenstoffsorten beobachtet. Der freie Schwefel wird nicht bemerkenswerth vermindert. Quecksilbersulfat in der Form, in welcher dasselbe zu den Marié-Davy-schen Elementen verwendet wird, wirkt etwas langsamer auf den Schwefelwasserstoff ein, als das Chlorid, entfernt denselben aber dennoch allmählich vollkommen. Auch die Senföle werden bei längerem Stehen entfernt, und nur der freie Schwefel scheint nicht merkbar abgenommen zu haben. Quecksilbersulfat und metallisches Quecksilber gleichzeitig angewendet entfernen mit der Zeit alle Verunreinigungen vollständig, und man erhält ein Produkt von rein ätherischem Geruche und ohne wesentlichen Verdampfungsrückstand.

Bei der von Friedburg (vgl. J. 1876. 330) empfohlenen Reinigungsmethode durch Schütteln mit rother rauchender Salpetersäure steht zu befürchten, dass hierbei die Reductionsprodukte bei der anerkannt bedeutenden Absorptionsfähigkeit des Schwefelkohlenstoffs für Dämpfe nur schwierig vollständig wieder entfernt werden können.

Zur vollständigen Reinigung des käuflichen Schwefelkohlenstoffes wird derselbe durch ein trockenes Papierfilter unmittelbar in eine geräumige Kochflasche filtrirt in der sich einige Stücke gebrannter Kalk befinden. Hierauf wird aus 60 bis 70° warmem Wasserbade abdestillirt unter Hinterlassung einer kleinen Rückstandsmenge; es hinterbleibt beinahe aller freie Schwefel, sowie ein Theil der übelriechenden Oele. Das Destillat enthält jetzt in den meisten Fällen Schwefelwasserstoff, welcher von der zersetzenden Einwirkung des Kalks auf einige der fremden Schwefelverbindungen herrührt und ausserdem noch übelriechende Oele

und etwas freien Schwefel; dasselbe wird mit gröblich gepulvertem Kaliumpermanganat (etwa 5 Grm. für 1 Liter) ausgeschüttelt und damit einige Zeit stehen gelassen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist. Das von dem Pulver abgegossene Material enthält jetzt noch einige der fremden schwefelhaltigen Oele und etwas mehr freien Schwefel, als vor der Behandlung mit Permanganat. Dasselbe wird in einer starken Stöpselflasche mit einigen Kubikcentimetern reinem Quecksilber kräftig durchgeschüttelt, bis aller freie Schwefel gebunden ist; erst dann werden zu dem Metalle noch etwa 25 Grm. Quecksilbersulfat für 1 Liter Flüssigkeit zugefügt und damit umgeschüttelt. Noch besser ist es, wenn man den Schwefelkohlenstoff von dem metallischen Quecksilber abgiesst, ehe derselbe mit dem Sulfat behandelt wird. Durch die Geruchsprobe überzeugt man sich davon, dass sämmtliche senfölartigen Stoffe weggenommen sind. Alsdann wird von dem Salze direkt in eine Kochflasche mit einigen Stückchen porösem Chlorcalcium gegossen und der nun reine und völlig trockne Schwefelkohlenstoff unmittelbar in die zur Aufbewahrung bestimmte, sorgfältig getrocknete und mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel verschliessbare Flasche destillirt. Hierbei sollte das helle Tageslicht möglichst ausgeschlossen bleiben. Als Aufbewahrungsgefässe dienen Gasflaschen, welche in innen geschwärzten Blechdosen stehen.

Die Metalle Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen, sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt nach verhältnissmässig kurzer Zeit ein, unter Bildung der betreffenden Schwefelmetalle. Bei Luftausschluss hingegen wird Silber gar nicht, Quecksilber kaum merkbar, jedoch Kupfer immer noch deutlich gefärbt. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff sollte die Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf freien Schwefel, wenn dieser nur in geringer Menge zugegen ist, stets in ganz gefüllter Probeflasche, d. h. bei Luftabschluss vorgenommen werden. Alkalische Bleilösungen zersetzen den Schwefelkohlenstoff nach kürzerer oder längerer Zeit, ebenso manche der senfölartigen Verbindungen, unter Bildung von Schwefelblei, und können deshalb im vorliegenden Falle nicht zur Reaction auf freien Schwefelwasserstoff dienen.

Der Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff von Cl. Winkler[1]) trägt an einem starken Holzgestell den zur Aufnahme der Säure dienenden Bleicylinder *A* (Fig. 41), welcher oben mit der seitlichen Einfüllöffnung *e* versehen ist. Der für gewöhnlich durch einen starken Gummischlauch und den eisernen Schraubenquetschhahn *q* geschlossene bleierne Rohrstutzen dient zum Ablassen der erschöpften Flüssigkeit. Mittels Bügel *t*, Kette und Zahnkurbel lässt sich der engere Bleicylinder *B* auf und nieder bewegen, welcher auf dem Roste *r* etwa 5 Kilogrm. Schwefeleisen in groben Stücken enthält. Mittels eines Bordes setzt er sich fest auf die Decke des Cylinders *A* auf; in seinem oberen Theile trägt er den zur Abführung des entwickel-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. *386.

ses dienenden Hahn *h*; unten ist er offen, oben durch eine starke
hukplatte geschlossen, gegen welche sich mittels Schraube *s* eine
grosse Eisenscheibe fest anpressen lässt. Der Abzugshahn *h* steht
einen Kautschukschlauch mit 2 bleiernen
flaschen in Verbindung, deren erste zur Reini-
des Gases dient, während sich in der zweiten
erstellung eines unter dem Druck der in *A*
ichen Flüssigkeitssäule gesättigten Schwefel-
stoffwassers vollzieht, welches durch eine am
des Waschgefässes angebrachte Tubulatur
ssen werden kann. Aus diesem tritt das Gas
mit Haupthahn versehene Gasleitung über und
t schliesslich in den von einem Glasgehäuse
enen Operationsraum, in welchem sich die
ilungshähne befinden. Es empfiehlt sich,
beim Gebrauche gänzlich zu öffnen und den
stritt durch angesetzte Schraubenquetschhähne
eln, wodurch vollkommene Gleichmässigkeit
en erreicht wird und man auch bei Volldruck
inste Regulirung herbeiführen kann. Der
ler *A* wird mit einem Gemisch von 1,75 Liter
felsäure von 66° B. mit 14,25 Liter Wasser
. Auf die Säuren giesst man eine dünne
t Erdöl, um der Belästigung durch Ab-
ng von Schwefelwasserstoff vorzubeugen.
er Gasstrom unterbrochen werden, so schliesst
Iahn *h* und zieht den Cylinder auf.

Fig. 41.

Zur Herstellung von Schwefelwasser- erhitzt man nach A. Lidoff[1]) in einem
Kubikcentim. fassenden Kolben mit am Halse angesetzter Gas-
ngsröhre Schwefel auf 350 bis 400° und lässt dann in der Minute
5 Tropfen Oleonaphta einfallen. Die Entwickelung von Schwefel-
rstoff geht dann rasch und regelmässig von statten.

Ammoniak.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Urin und sonstigen
den Flüssigkeiten sollen nach F. J. Bolton und J. A. Wanklyn
ndon (D. R. P. Nr. 17386) die beim Erhitzen entweichenden
fe mit Luft oder Kohlensäure gemischt, durch Schichten von po-
Calciumsulfat, allein oder mit Calcium- und Eisenphosphat ge-
t, von Chlorcalcium, den Doppelsalzen desselben mit Chlorkalium
hlornatrium oder Chlorkalium-Chlormagnesium ziehen. Das Ammo-
arbonat setzt sich mit dem Calciumsulfat zu Ammoniumsulfat und

1) Chem. Centralbl. 1882 S. 23.

Calciumcarbonat um. Wenn die Reaction genügend weit vorgeschritten ist, so wird das Gemenge erhitzt, wodurch die umgekehrte Reaction eintritt und wieder Ammoniumcarbonat gebildet wird, welches man auf gewöhnliche Weise condensirt, während man das Calciumsulfat wieder verwendet (vgl. J. 1881. 197).

Zur Gewinnung von Ammoniak und Theer aus Koksöfen benutzen F. Stroehmer und Th. Scholz in Dresden (*D. R. P. Nr. 16 807) zur Absaugung der Gase ein Dampfstrahlgebläse; angeblich soll durch die Einleitung von Dampf auch die Ammoniakbildung vergrössert werden [1]), — gleichzeitig wird dadurch aber auch das erhaltene Ammoniakwasser sehr verdünnt.

Um aus Gaswasser und ähnlichen Flüssigkeiten auf möglichst einfachem Wege Ammoniak zu gewinnen, empfiehlt die Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest in Paris (Oesterr. P. Kl. 12 v. 30. Oct. 1880), die Flüssigkeiten mit schwefelsaurer Thonerde, Chlorcalcium und Eisenchlorür zu fällen. Letzteres Fällungsmittel erhält man durch Behandeln eines gepulverten Eisenerzes mit Salzsäure von 20 bis 22° B. und schliessliches Neutralisiren der Flüssigkeit mit Kalkstein. Durch Versetzen des Ammoniakwassers mit diesen Flüssigkeiten erhält man einen Niederschlag von Thonerdehydrat oder von kohlensaurem Calcium und Eisenoxydhydrat, Schwefeleisen u. dgl., welche die theerigen Stoffe mit niederreissen. Die Lösung enthält schwefelsaures Ammonium oder Chlorammonium und soll in Blechkübeln eingedampft werden. Damit diese hierbei nicht angegriffen werden, setzt man etwas Chlorblei zur Flüssigkeit.

Dieselbe Gesellschaft (D. R. P. Nr. 18 773; Oesterr. P. Kl. 75 v. 15. Dec. 1881) empfiehlt ein Verfahren zur Verhütung der Schaumbildung bei der Behandlung von Ammoniaksalzen mit Kalk. Diese lästige Schaumbildung tritt namentlich ein, wenn die bei der Ammoniaksodafabrikation erhaltenen Flüssigkeiten nach Austreibung des kohlensauren Ammoniums mit Kalk destillirt werden, und wird verursacht durch geringe Mengen von kohlensaurem Calcium. Es wird nun vorgeschlagen, zunächst das kohlensaure Ammonium abzudestilliren, dann zur Austreibung der Kohlensäure die zurückbleibende Flüssigkeit anzusäuern und nun erst mit Kalk zu destilliren (vgl. J. 1881. 196. 259).

H. Grüneberg in Kalk (*D. R. P. Nr. 15 446) hat seinen ununterbrochen wirkenden Apparat zur Destillation Ammoniak haltiger Flüssigkeiten (vgl. J. 1880. 357) dahin verbessert, dass die Colonne *B* (Fig. 42) mit einem Regulator *R* versehen wurde. Es ist dieses ein aufsteigendes Rohr, welches mit einem Kühlcylinder umgeben ist und gestattet, die in die Kühlschlange *D* tretenden Dämpfe so concentrirt bezieh. so reich an Ammoniak abzuleiten, wie es gewünscht wird, durch alleinige Regulirung der Temperatur des

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. *226.

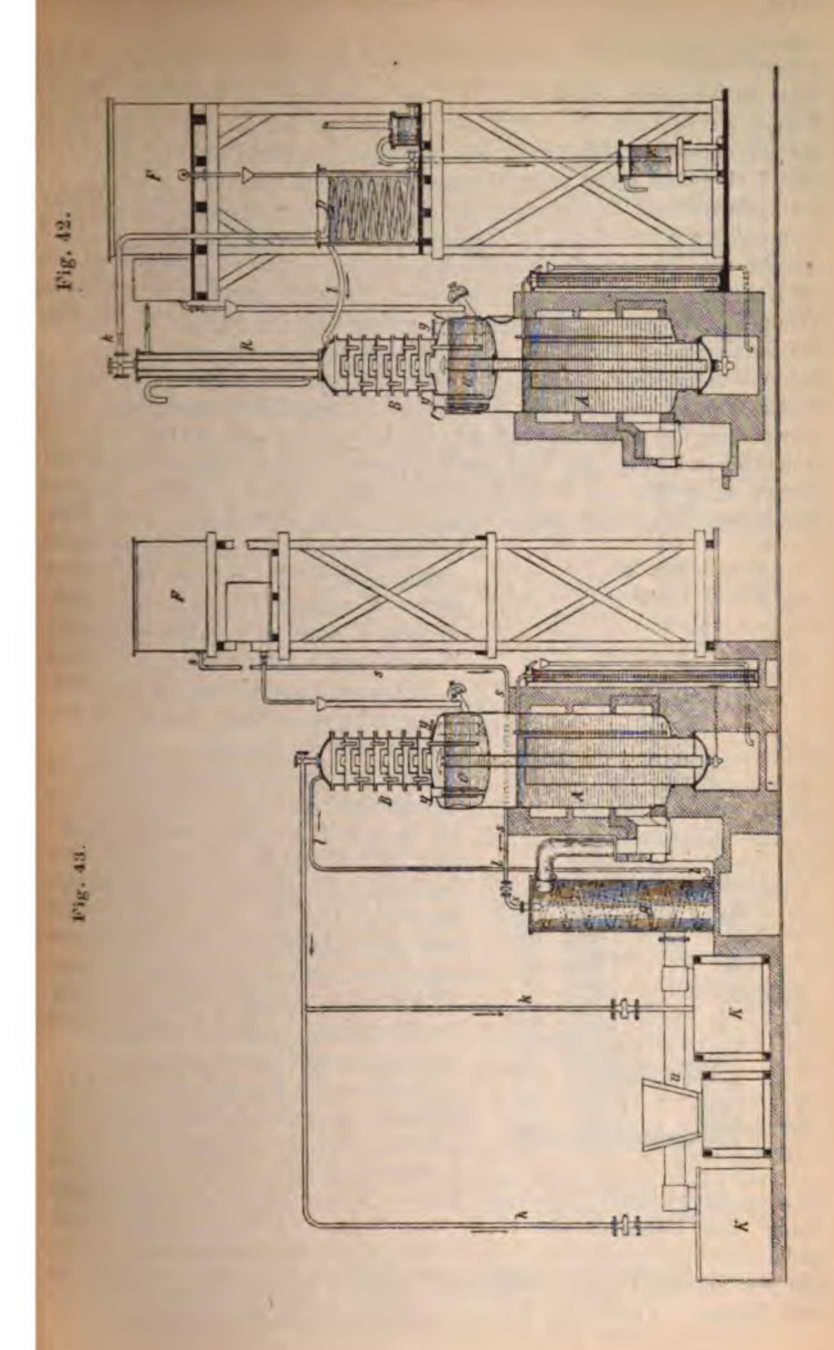
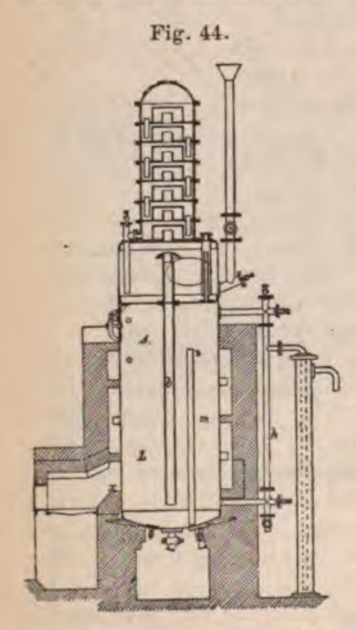


Fig. 42.

Fig. 43.

Kühlcylinders, welcher einen dauernden Zu- und Abfluss von Kühlwasser erhält. Je stärker dieser Zufluss, also je kühler der Cylinder *R*, desto reichhaltiger sind die durch Rohr *k* austretenden Ammoniakdämpfe. Ferner wurde, um die schädliche Abkühlung des Kalkgefässes, sowie der zu demselben führenden Dampfröhren zu verhüten und auch um dem Kalkgefäss selbst mehr Wärme zuzuführen, als früher geschah, das Kalkgefäss *C* mit dem eigentlichen Destillirkessel *A* vereinigt, auch die Dampfrohre *f* innerhalb der Räume *A* und *C* hinauf geführt. Dies geschieht um die betreffenden Theile des Apparates möglichst heiss zu erhalten und hierdurch die Operation zu beschleunigen, sowie um heisse Dämpfe in die Säure zu leiten und dadurch jedes weitere Abdampfen der Salzlauge zu verhüten. Eine leichte Entfernung der Ansätze von kohlensaurem Kalk, welche im Laufe der Zeit sich bilden können, ist durch Oeffnung der das Rohr *f* schliessenden Scheibe *y* ermöglicht. Für Anwendung der Apparate zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak (Fig. 43) fällt der Regulator *R* fort. Man lässt hier eine Vorwärmung des aus *F* durch Rohre *s* und *l* in die Destillircolonne *B* fliessenden Ammoniakwassers eintreten, indem man dieselben durch die Schlange eines Vorwärmers *E* leitet, welcher durch die aus den Sättigungskästen *K* während der Operation entwickelten, durch *u* zugeführten heissen Wasserdämpfe erhitzt wird.

Fig. 44.



Dieser Apparat hat, in kleinerem Maassstabe ausgeführt, den Uebelstand gezeigt, dass die Räume *A* so eng waren, dass sie bei der zeitweilig erforderlichen Reinigung nicht befahren werden können. Es ist nun für solche kleinere Apparate (*D. R. P. Nr. 18852) die Verbesserung durchgeführt, den Hauptkessel *A* (Fig. 44) statt in zwei concentrische Abtheilungen durch Scheidewand *z* in zwei neben einander liegende Abtheilungen *L* und *m* zu theilen und die Circulation, welche von dem Ueberfallrohr *b* ausgeht, in der Abtheilung *L* beginnen zu lassen und in der Abtheilung *m* zu beenden. Der Weg, welchen die Flüssigkeit vor ihrem Austritt aus dem Rohr *h* durchzumachen hat, erleidet hierdurch keine Kürzung und ein Anbrennen des durch das Ueberfallrohr *b* in den Kessel *A* gelangenden Kalkschlammes ist vermieden durch Höherlegen der Feuerzüge, welche nun erst an dem Punkt *x* beginnen, also den unteren Theil des Kessels kalt lassen. Ausserdem ist das Abflussrohr *h* nach aussen gelegt,

s sich bei vorkommenden Verstopfungen als zweckmässig er-
sen hat.

Rube, Engelcke und Krause in Trotha (*D. R. P. Nr.
770) lassen bei ihrem ununterbrochen wirkenden Ammo-
akdestillationsapparat durch den Stutzen *a* in die oberste
theilung *d* (Fig. 45) die Ammoniaksalzlösung und
rch Stutzen *c* die Kalkmilch einfliessen. Die Flüs-
keit gelangt nun durch die Ueberfallrohre *e* aus
er Abtheilung *d* in die andere und verlässt, von
nmoniak befreit, den Apparat durch Rohr *f*. Zur
streibung des Ammoniaks wird gespannter Dampf
rch Rohr *i* in die unterste Abtheilung *d* geleitet,
lcher durch die Rohre *g* aufsteigt, um mit dem
nmoniak durch den obersten Stutzen *b* zu ent-
ichen. Der in den trichterartigen Abtheilungen *d*
sammelte Schlamm wird durch Abziehen von
hiebern nach unten geschafft und entfernt.

Fig. 45.

Der Apparat zur Gewinnung von Am-
oniak aus Gaswasser von G. Wunder[1]) in
ipzig (*D. R. P. Nr. 17 411) besteht aus 2 Kesseln
it zwei getrennten Rohrleitungen. Der das Ammo-
akwasser aufnehmende Kessel ist mit direkter Feue-
ng versehen.

G. Lunge[2]) bespricht ausführlich die Ge-
innung von Ammoniak aus Gaswasser.

Um Leuchtgas auf trockenem Wege von Ammoniak
befreien, lassen F. J. Bolton und J. A. Wanklyn in Westminster,
ondon (D. R. P. Nr. 16 788) das von Theer befreite Rohgas durch
nen Reiniger gehen, in welchem auf Horden Superphosphat ausge-
eitet ist, so dass sich Ammoniaksuperphosphat bildet, welches als
üngemittel Verwendung findet. — Bei auf der Gasanstalt in München
nach ausgeführten Versuchen, wurden nach H. Bunte[3]) 1500 Kilo-
rm. Mejillones-Superphosphat mit 18,7 Proc. löslicher Phosphorsäure
f dem Boden ausgebreitet und mit etwa 75 Liter Gaswasser unter
leichzeitigem Umschaufeln der Masse besprengt. Dadurch soll freie
chwefelsäure im Superphosphat, welche durch Absorption der schweren
ohlenwasserstoffe die Leuchtkraft des Gases schädigen könnte, neu-
alisirt, sowie durch die beim Besprengen entwickelten Gase, Kohlen-
äure und Schwefelwasserstoff, die Masse porös gemacht und die Ab-
rptionsfähigkeit erhöht werden. Anfänglich wurde ein gewöhnlicher
einigerkasten benutzt, in welchem das Superphosphat 10 bis 15 Centim.
och ausgebreitet wurde, während die untere Schicht zur Abhaltung der

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. *224.
2) G. Lunge: Die Industrie der Steinkohlentheerdestillation und Ammo-
iakwasserverarbeitung (Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn).
3) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 282.

letzten Spuren Theer mit Sägespänen belegt war. Das aus dem Reiniger kommende Gas enthielt in 100 Kubikmetern durchschnittlich 0,56 Grm., das aus den Scrubbern eintretende Gas dagegen 60 Grm. Ammoniak, wobei zu bemerken ist, dass in England 11,4 Grm. in 100 Kubikmetern gesetzlich gestattet sind. Später wurde ein cylindrischer Kasten von 3 Meter Durchmesser und 2 Meter Höhe hinter den mit Gaswasser berieselten Scrubbern angebracht, in welchem die beiden oberen Horden mit Superphosphat, die unteren mit Sägespänen belegt waren. Unmittelbar nach Einschaltung des frisch beschickten Reinigers enthielten 100 Kubikmeter Gas vor demselben 97 Grm. Ammoniak, hinter demselben 1 bis 2 Grm. Mit der zunehmenden Sättigung des Superphosphates erhöhte sich der Ammoniakgehalt des austretenden Gases und dasselbe zeigte nach vollständiger Sättigung der Masse nahezu den gleichen Gehalt an Ammoniak wie vor dem Apparat. Sobald das austretende Gas grössere Mengen von Ammoniak enthielt, wurde der Reinigungskasten ausgeschaltet, die ausgenützte Masse entfernt und durch neue ersetzt. Da nur ein Apparat zur Verfügung stand, so war es nicht möglich, wie bei der Schwefelwasserstoff- bezieh. Eisenoxyd-Reinigung durch einen zweiten mit neuer Masse beschickten Reiniger ununterbrochen die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen. Das in den Reiniger gebrachte hellbraune Pulver war nach der Ausnützung meist dunkel bis schwarz gefärbt und zu einem festen, jedoch porösen, trockenen Kuchen zusammengebacken. In den meisten Fällen zeigte nur die unterste Lage ziemlich gleichmässig diese Beschaffenheit, während die obere Lage nur an der Oberfläche geschwärzt und zusammengebacken, im Uebrigen aber weniger ausgenützt war, wenn nicht die Einwirkung des Rohgases sehr lange gedauert hatte und das austretende Gas noch reichliche Mengen Ammoniak enthielt. Nach wiederholten Untersuchungen enthielten 100 Kubikmeter Gas nach der Hydraulik 427, vor dem Condensator 388, vor den Scrubbern 220, nach den berieselten Scrubbern 59,5, nach dem Superphosphat 3,4 Grm. Ammoniak. Das Ammoniakwasser hatte nach wiederholtem Ueberpumpen im Liter 19,2 Grm. Ammoniak.

Bei der folgenden Versuchsreihe betrug der stündliche Gasdurchgang etwa 500 bis 600 Kubikmeter, der Widerstand im Apparat 1 bis 3 Kubikmeter Wassersäule. In Folge der Aussetzung der Berieselung, stieg der Ammonikgehalt hinter den Scrubbern nach einigen Tagen von durchschnittlich 60 auf 108 Grm. in 100 Kubikmetern Gas, während das aus dem Apparat austretende Gas 8 bis 9 Grm., später durchschnittlich 12 Grm., bei zunehmender Sättigung des Superphosphates schliesslich 59 Grm. Ammoniak enthielt. Der Apparat wurde dann ausgeschaltet, entleert und neu beschickt. Die zu einem porösen Kuchen zusammengebackene Masse reagirte meist völlig neutral oder alkalisch; eine Mischprobe enthielt 7,5 Proc. Ammoniak und 0,46 Proc. Rhodan. Auf der Münchener Gasanstalt wurden zur Zeit der Versuche Saarkohlen Heinitz I verarbeitet, wovon 1 Tonne durchschnittlich 300 Kubik-

meter Gas und 100 Liter 10procentiges Ammoniakwasser gibt. Die Gesammtmenge des Ammoniaks, welche aus dem Stickstoff der Kohle unter den Betriebsverhältnissen der Münchener Gasanstalt entwickelt wird, beträgt im Durchschnitt für 1000 Kilogrm. Kohle 2130 Grm. Bei wiederholter Berieselung der Scrubber mit Gaswasser sind von dieser Gesammtmenge im Gaswasser 1950 Grm. vorhanden, 180 Grm. bleiben im Gase zurück, so dass bei Einführung des Superphosphatverfahrens nur 8,5 Proc. des Gesammtammoniaks hierdurch absorbirt werden. Wird die Berieselung unterbrochen, so enthält das Gas hinter den Scrubbern noch 108 Grm. Ammoniak in 106 Kubikmetern, wovon 100 Grm. oder 14,1 Proc. in dem Superphosphat gewonnen werden. Werden die Scrubber ganz ausgeschaltet und gelangt das Gas mit durchschnittlich 220 Grm. Ammoniak in 100 Kubikmetern in die Superphosphatreinigung, so werden 1470 Grm. im Gaswasser, 660 Grm. oder 31 Proc. im Superphosphat gewonnen. — Bei der Werthbestimmung des erhaltenen Ammoniaksuperphosphates ist die etwaige ungünstige Wirkung der Rhodansalze und die Ueberführung der löslichen Phosphorsäure in den sogen. präcipitirten Zustand zu berücksichtigen.

Bei der Herstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore kann nach H. Grouven in Bürgerhof, Mecklenburg (*D. R. P. Nr. 18 051) ein Theil des glühenden Wasserdampfes durch Luft ersetzt werden, so dass bis 60 Proc. der trockenen Moorsubstanz durch Luft verbrannt werden kann, ohne dass Stickstoff als solcher auftritt.

Zur Gewinnung von Ammoniak als Nebenprodukt bei der Rübenzuckerfabrikation will G. Vibrans in Uefingen (D. R. P. Nr. 15 513) die im Dünnsaftkörper der Verdampfapparate entwickelten und sich im oberen Theile der Heizkammer des Dicksaftkörpers ansammelnden Ammoniakdämpfe mittels entsprechender Pumpe absaugen und durch eine Säure absorbiren lassen. Auch das bei der Scheidung der Rübensäfte in den Saturationspfannen entwickelte Ammoniak soll in dieser Weise gewonnen werden (vgl. J. 1881. 641).

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Melasse, Osmosewasser, Elutionslaugen, Melassenschlempe u. dgl. sind eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht. — Nach E. Ernst in Beesenlaublingen (D. R. P. Nr. 13 871) wird die bis auf etwa 40° B. eingedickte Schlempe noch heiss mit 25 Proc. getrocknetem und zerkleinertem Torf, 3 Proc. gemahlenem Aetzkalk und 6 Proc. fetten Oelen gemischt, dann zur Vergasung in beliebig geformte Retorten eingebracht. Es empfiehlt sich hierzu die Verwendung liegender Retorten, wenn in diese ein Blechbecken eingeschoben wird, welches von halber Höhe der Retorte ist, sich aber sonst der Form der Retorte anschliesst. Dieses Becken ist mit Langschienen zur Erleichterung des Einschiebens in die Retorte versehen, so dass die Beckenwandung um die Höhe dieser Schienen von der Retorte absteht. Würde das Schlempegemisch wie Steinkohle direkt in die glühende Retorte eingebracht, so würde, da die

Gasentwickelung aus der Schlempe sehr schnell beginnt, das Füllen und Schliessen der Retorten sehr unbequem und mit Verlust verbunden sein; ebenso erleichtert die Anwendung des beschriebenen Beckens die Entleerung der Retorte wesentlich. Die aus der Retorte abziehenden Gase werden wie bekannt behandelt; die Abhitze der Retortenfeuerung kann dazu benutzt werden, um die sich bildenden Theer- und sonstigen Condensationsprodukte wieder zu zersetzen; in so weit dieselben aber gewonnen werden, können sie dem oben angegebenen Gemisch für die nächste Retortenbeschickung in angemessenem Verhältniss wieder zugesetzt werden.

Nach ferneren Angaben desselben (D. R. P. Nr. 17 869 und 18 549) wird auf die rostartige Ofensohle *b* (Fig. 46 und 47) in 10 bis 15 Centim. hoher Schicht leicht entzündliches Brennmaterial aufgeschüttet und von dem seitlich unter der Sohle liegenden Feuerherde *e* aus angezündet. Dann wird in entsprechenden Zwischenpausen eingedickte, mit Torf und Schlempekohle gemischte Melasseschlempe in schwachen horizontalen Schichten durch die mittels Schieber verschliessbare Oeffnung *d* eingeworfen. Diese Beschickung wird wiederholt, wenn auf einer oder mehreren Stellen der Oberfläche die Verkohlung sichtbar wird. Findet auf einzelnen Stellen dauernd schnellere Vergasung als auf den anderen statt, so ist dies durch Anfeuchten der betreffenden Stellen zu verhindern. Helle Flammenbildung auf der Füllungsoberfläche würde die Ammoniakausbeute wesentlich beeinträchtigen, muss also durch rechtzeitiges Einwerfen des Vergasungsmaterials vermieden werden. Die Oeffnung *d* wird je nach dem Fortschreiten der Füllung nach und nach zugemauert, so dass die Oberkante dieser Vermauerung stets den Abschluss der Ofenfüllung bildet. Ist die Oberfläche der Füllmasse nur noch 50 bis 60 Centim. von der Ofendecke entfernt, so wird eine mehrere Centimeter hohe Schicht Schlempekohle aufgeschüttet und mit dünner Schlempe nass erhalten, bis die den Ofen füllende Schlempekohle erkaltet ist, um entleert zu werden. Die durch Kanal c abziehenden Vergasungsprodukte steigen in einem Koksthurm auf, in welchem Säure heruntertropft[1]).

Fig. 46.

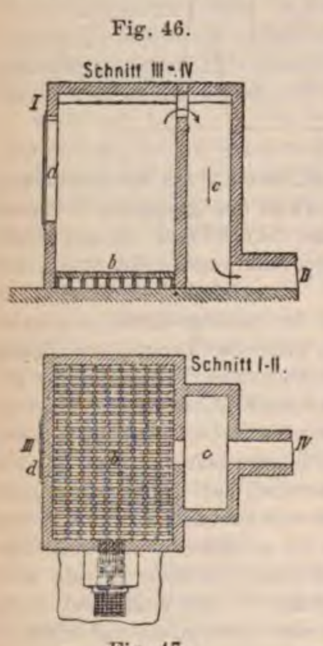
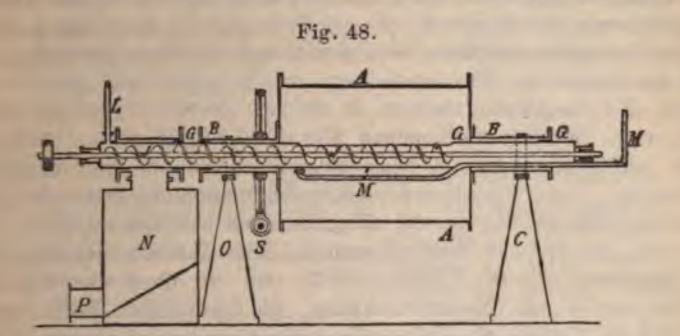


Fig. 47.

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *414.

Der Apparat zur ununterbrochenen Verkohlung und Destillation von Melasseschlempe von R. Lederer in Jungbunzlau und W. Gintl in Prag (*D. R. P. Nr. 17874) besteht aus einer schmiedeeisernen Trommel *A* (Fig. 48), deren beide Böden röhrenförmige eiserne Stutzen *B* tragen, mit denen die Trommel sich in den Lagern der Ständer *C* dreht. Das feststehende, an beiden Enden

Fig. 48.



geschlossene Rohr *G* ist an den Enden der Stutzen *B* mit Asbestpackung abgedichtet. Der obere Theil dieses Rohres ist der Länge der Trommel entsprechend offen und trägt einen starken Blechflügel, dessen Ende mit einem die Innenfläche der Trommel berührenden und gegen die Drehungsrichtung schräg gestellten Kratz- oder Schabeisen besetzt ist. Die Trommel ist in einen Ofen eingesetzt, in welchem durch eine hohe Feuerbrücke die Flamme von oben her in einer der Trommelbewegung entgegengesetzten Richtung die Trommel *A* umspült, während die abziehenden Gase noch um den mit dem Behälter *N* verbundenen Theil des Rohres *G* geführt werden können. Beim Betriebe wird die Trommel *A* durch Schraubengetriebe *S* in langsame Umdrehung versetzt, bis sie eine Temperatur von 300 bis 350° angenommen hat. Dann lässt man die vorher bis auf 40° B. eingedickte Schlempe durch das innerhalb der Trommel *A* siebartig durchlöcherte Rohr *M* eintreten. Der auf dem Innenmantel der Trommel gebildete, etwa 3 Millim. dicke Ansatz wird bei Drehung der Trommel *A* der Wirkung des Feuers mehr und mehr ausgesetzt und abdestillirt. Die entstehenden Ammoniak- und Methylverbindungen werden durch Rohr *L* zum Kühler geführt, während die verkohlte Kruste durch den Schaber des Flügels von der Trommelwand abgelöst und am Flügel hinab in das Rohr *G* geleitet wird. Die Schnecke *J* schafft die Kohle dann in den Behälter *N*, welcher von *P* aus entleert wird. Mit einer 2 Meter langen Trommel von 1,5 Meter Durchmesser und bei einer Umdrehung in 10 Minuten sollen sich stündlich 162 Liter eingedickter Schlempe verarbeiten lassen, somit täglich 3880 Liter eingedickter oder 50 Kubikm. ursprünglicher Schlempe.

Nach F. X. Brosche Sohn in Prag (D. R. P. Nr. 14433) gewinnt man den Stickstoff nur dann grösstentheils in Form von Ammoniak,

wenn man die Schlempe einer trockenen Destillation über mit Aetzkalk gemischter Schlempekohle unterwirft. Der dadurch gebildete Kalikalk wirkt weit energischer Ammoniak bildend als Aetzkalk allein. Hierdurch gelingt es schon 60 bis 70 Proc. des in der Melassenschlempe oder Elutionslauge enthaltenen Stickstoffes in Ammoniak überzuführen; man erhält 80 Proc. und darüber, wenn man die Dämpfe noch durch ein Rohr mit Kalikalk leitet. Die Zerstörung des Theeres und die Ueberführung der Stickstoff haltigen Bestandtheile desselben in Ammoniak kann auch so erfolgen, dass die Dämpfe aus einer Retorte, in welcher die eingedickte Melasseschlempe mit dem Kalikalk geglüht wird, in eine Retorte geleitet werden, in welcher dieselbe Operation eben beendet war. Die Dämpfe kommen hier mit dem glühenden Gemisch von Kalk und Schlempekohle zusammen und erfahren eine vollständige Zerlegung. Unter Umständen wird es sich empfehlen, dieselben Dämpfe noch über eine zweite Retorte mit glühendem Kalikalk zu leiten.

Die Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation in Waghäusel (D. R. P. Nr. 15 702) will in entsprechender Weise Schlempekohle mit Wasser ausziehen, die Lösung mit Kalk kaustisch machen, die Flüssigkeit eindampfen und davon der auf 50 bis 70° Brix eingedampften Schlempe zumischen, so dass auf 100 Theile trockener Schlempe 5 bis 15 Theile KOH kommen. Diese Masse wird dann in bekannter Weise destillirt.

Nach Haring, Ehrenberg u. Comp. und M. Baswitz in Halle a. S. (*D. R. P. Nr. 15 751) lässt man die auf 1,35 bis 1,39 sp. Gew. eingedampften Melasseschlempen, Elutionslaugen und Osmosewasser in die zur dunklen Rothglut erhitzte Retorte eintropfen, so dass augenblickliche Vergasung erfolgt und Uebersteigen des Retorteinhaltes vermieden wird. Die so erhaltenen Gase liefern jedoch bei der Condensation stark gefärbte, an Theer u. dgl. so reiche Flüssigkeiten, dass ihre Weiterverarbeitung auf Ammoniaksalze und Methylalkohol nicht lohnend erscheint, wenn diese verunreinigenden Stoffe nicht dadurch entfernt werden, dass man die entweichenden Gase einer länger andauernden Erhitzung aussetzt. Zu diesem Zweck lässt man die Melasseflüssigkeiten durch Sperrrohre *B* (Fig. 49 und 50) in die Retorten *C* und *D* eintropfen. Die Vergasungsprodukte gehen durch Rohre *F*, *G* und *J* in die im Feuerraum neben den Retorten liegenden, mit Chamottestücken u. dgl. gefüllten Zerlegungsröhren *E*, dann durch Rohr *H* und Vorlage *L* in die Kühlvorrichtung. Die sich hier verdichtende, hauptsächlich Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Methylalkohol enthaltende Flüssigkeit wird durch Absetzenlassen von wenig Theerbeimengungen getrennt, dann mit Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt. Sie lässt, in einer gewöhnlichen Destillirblase erhitzt, den Methylalkohol übergehen und liefert bei der Verdampfung Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak. In den Retorten *C* und *D* bleibt eine sehr poröse und leicht auszulaugende Schlempekohle zurück.

Nach W. H. Marriot (Engl. P. 1881 Nr. 4369) werden Wolle, Haare, Leder und sonstige thierische Abfälle in einem Schachtofen destillirt, indem man unten in den Ofen Generatorgase und die zur Verbrennung derselben eben ausreichende Menge atmosphärische Luft einführt (vgl. J. 1881. 971).

Die Gesellschaft L'Azote in Paris (*D. R. P. Nr. 17 070) will zur Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasserstoff des Wassers die Verbindung dieser Gase mittels poröser Stoffe und mit Hilfe elektrischer Ströme erzielen. In die vorher zur Rothglühhitze erwärmten Oefen A und B (Fig. 51)

Fig. 49. Fig. 50.

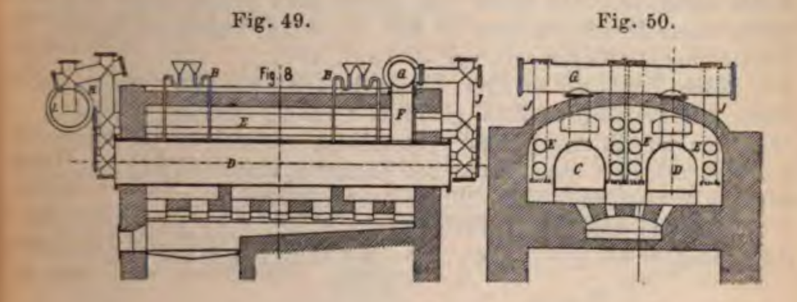
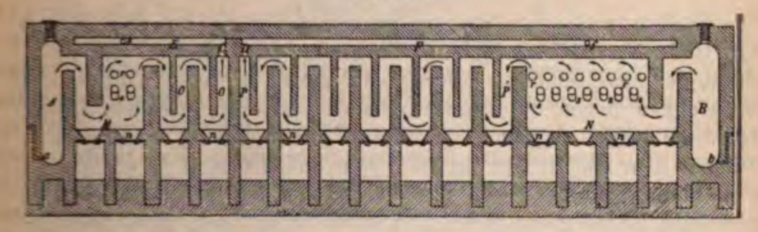


Fig. 51.



wird geschmolzenes Zink eingebracht; dann lässt man in den Ofen A durch den Kanal a Luft eintreten, in den Ofen B Wasser durch Rohr b. Unter Bildung von Zinkoxyd wird auf der einen Seite Stickstoff, auf der anderen Wasserstoff frei. Die heissen Gase erwärmen zuerst die Retorten r und s der Heizkammern M, N, dann gehen sie durch die Ablagerungskammern O, P, in denen sich das mitgerissene Zinkoxyd ablagert, und entweichen dann durch die Oeffnungen C, D in Kammern E, F, aus denen man sie durch die Oeffnungen e, f nach Belieben auslassen kann. Von jeder dieser Mündungen aus führt eine Röhre, welche sich nach jeder Retorte r abzweigt, so dass man nach Belieben Stickstoff oder Wasserstoff in die Retorten r bringen kann. Diese Retorten enthalten titanisirten Eisenschwamm, welcher den Stickstoff aufsaugt, aus dem sich, wenn man Wasserstoff hinzuströmen lässt, Ammoniak bildet. Das in den Trichtern n aufgefangene Zinkoxyd wird mit Kohle ge-

mischt in den schräg liegenden Retorten *s* reducirt (falls hierzu die Temperatur ausreicht, F.), damit man das erhaltene Metall wieder in die Oefen *A* und *B* einfüllen kann. Das bei der Reduction des Zinkoxydes entweichende Kohlenoxyd wird verbrannt und die gebildete Kohlensäure soll zur Bindung von Ammoniak verwendet werden. Die Ammoniakbildung soll unterstützt werden, wenn man in die Retorten ein Gemisch von Eisen und anderen Metallen einbringt. Der angeblich hierdurch erzeugte elektrische Strom soll die Vereinigung der Gase unterstützen. — Nach einem ferneren Vorschlage werden die Retorten *r* durch cylindrische Metallgefässe ersetzt, welche mit Platin gemischte Kohle enthalten. Man presst nun mittels einer Druckpumpe Stickstoff bis zu einem Druck von etwa 10 Atm. ein, dann Wasserstoff, worauf die Verbindung stattfinden soll (vgl. J. 1881. 192).

Nach Twinch in Paris (Engl. P. 1881 Nr. 3712) soll man in einen mit granulirtem Zink gefüllten Cylinder atmosphärische Luft, Wasserdampf, Stickoxyd und Natronlauge einleiten. Das Stickoxyd soll sich mit dem atmosphärischen Sauerstoff verbinden, der Stickstoff mit dem Wasserdampf unter Bildung von Ammoniak.

Messel und Th. Tyrer[1]) geisseln die Verwirrung unter den Angaben über das spec. Gew. von Ammoniakflüssigkeit.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Für Salzsiedepfannen empfiehlt J. Egestorff in Hannover (*D. R. P. Nr. 14 782) Bodenvertiefungen, deren Anzahl sich nach der Grösse der aus Eisenblech gefertigten Pfannen richtet. In diesen Bodenvertiefungen liegen die Dampfheizrohre, etwa in gleicher Höhe des Hauptpfannenbodens, und sind diese Vertiefungen so anzulegen, dass zwischen dem Dampfheizrohr und dem Boden derselben ein Zwischenraum bleibt, um der Soole die Wärme von den frei liegenden Dampfheizrohren besser mitzutheilen und zu verhüten, dass, wenn beim unvorsichtigen Arbeiten der Sieder Salz in die Bodenvertiefungen kommen lassen sollte, sich dieses nicht an dem Dampfheizrohr lagert, sondern tiefer auf den Boden fällt. Um die Bodenvertiefungen frei von Salz zu halten, sind über denselben Ueberdachungen angebracht, welche seitwärts etwa 12 Centim. über die Vertiefungen hinwegragen, um das niederfallende Salz, welches sich an der Oberfläche ausgeschieden, über den Bodenvertiefungen aufzufangen[2]).

J. Swiecianowski in Warschau (*D. R. P. Nr. 17126) empfiehlt die Abdampfgefässe und deren Feuerungen nebeneinander in 2 Reihen so anzuordnen, dass sämmtliche Feuerungen miteinander und mit dem gemeinschaftlichen Rauchkanale verbunden sind, so dass man eine grosse Anzahl der Abdampfgefässe mit den abgehenden Ver-

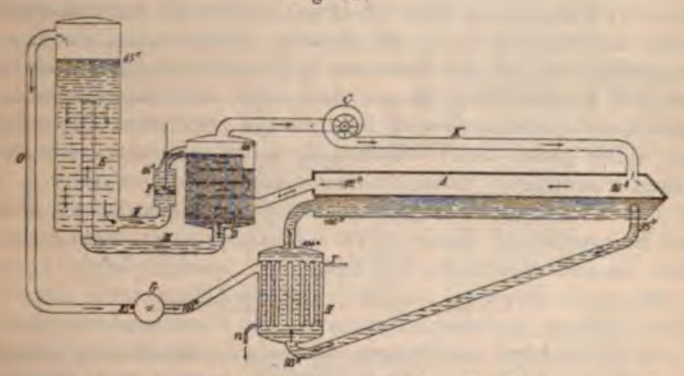
---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 5, 7.
2) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 243 S. *131.

brennungsprodukten einer Feuerung erwärmen kann. — F. Fiedler in Leopoldshall (*D. R. P. Nr. 18 960) will zur Vergrösserung der Heizfläche Siedepfannen mit Sattelboden und Flammröhren anwenden.

Nach Schäffer und Budenberg in Buckau-Magdeburg (*D. R. P. Nr. 13 939) soll beim Verdampfen von Salzlösungen in geschlossenen Verdampfapparaten *A* (Fig. 52) und unter Ueberleiten von Luft aus dem sich bildenden Gemenge von Dampf und Luft der Dampf durch im Condensator *D* unter niederem Druck befindliches Wasser niedergeschlagen werden. Die Luft wird darauf von neuem

Fig. 52.



durch Ventilator *C* und Röhre *K* in den Verdampfapparat gedrückt, während die niedriger siedende Flüssigkeit aus *D* durch weitere Druckverminderung im Gefäss *E* zum Verdampfen gebracht wird und die sich aus ihr entwickelnden, nunmehr gasfreien Dämpfe durch Rohr *O* und Pumpe *G* zum Erwärmen der im Kessel *H* befindlichen Salzlösung benutzt werden. Das Condensationsgefäss *D* enthält eine Anzahl Siebböden, durch welche die oben einströmende Flüssigkeit, in möglichst feine Tropfen zertheilt, nach unten hindurchfliesst, während das unten eintretende Gemisch von Luft und Dampf gezwungen wird, in mehreren Windungen den Flüssigkeitstropfen zu begegnen. In das Verdampfungsgefäss *E* tritt die im Condensationsgefäss *D* erwärmte Flüssigkeit durch die Rohrleitung *M* nahe dem Flüssigkeitsspiegel ein, um bei *N* durch Pumpe *F* wieder in das Condensationsgefäss *D* gedrückt zu werden. Durch die Wirkung der Pumpe *G* siedet das Wasser in *E* bei 85°. Das aus *E* durch Pumpe *F* nach *D* übergeführte Wasser kann sich in *D* durch die Wärmezufuhr aus der Verdampfpfanne *A* in Wasser von höherer Temperatur verwandeln, da in *D* gegenüber *E* ein dem Unterschiede der Flüssigkeitshöhen entsprechender höherer Druck herrscht. Das durch Rohr *M* in *E* zurücktretende Wasser von 87° heizt demnach *E* und erzeugt eine entsprechende Menge Dampf von 85°. Dieser Dampf von 85° wird durch Pumpe *G* abgesaugt und, indem durch Zu-

sammendrückung seine Temperatur auf 103° gebracht ist, wie beim Piccard'schen System (vgl. J. 1881. 206), zur Erwärmung der Salzlösung wieder verwendet. Um weitere Dampfmengen aus einem Generator oder einer Dampfmaschine zur Erwärmung zu benutzen, ist eine Rohrleitung *T* angebracht. Das Condensationswasser fliesst bei *n* ab.

Gasfeuerung für Salinen (vgl. J. 1878. 437). Die Saline Aussee wurde veranlasst, die bis dahin verwendete Holzfeuerung zu verlassen und wesentlich Traumthaler Lignit zu brennen, da die von dem benachbarten Torfmoore in Ebensee jährlich gelieferten 1000 bis 1200 Tonnen Torf nicht einmal den Bedarf einer Pfanne deckten. Wie nun J. Heupel[1]) berichtet, muss aber die Abhitze von den Feuerstätten der Sudpfannen unmittelbar zur Abdörrung der Salzstöcke verwendet werden, indem die abziehenden Verbrennungsgase das abzudörrende Salz in den Dörrkammern unmittelbar bestreichen. Bei der geringsten Rauchbildung berusst das weisse Salz sofort und muss als unbrauchbar ausgeschieden werden. Da mit gewöhnlicher Rostfeuerung keine völlig Rauch freie Verbrennung zu erzielen ist, so wählte die Salinenverwaltung in Aussee eine Gasfeuerung für Torf und Braunkohlen. Nach mehrfachen Versuchen wurde zuerst im de Pretis-schen Sudwerke im Jahre 1878 eine Gasfeuerung eingebaut. Die Boden- bezieh. Heizfläche der Sudpfanne beträgt 155,55 Quadratm. Der Heizraum derselben ist durch eine Scheidemauer in zwei gleiche Hälften getheilt, welche jede ihren eigenen Feuerungskamin hat, weil die mit der Abhitze der Pfannen betriebenen Dörrkammern an beiden Seiten der Sudpfannen angebracht sind, weshalb auch der Feuerzug in einen rechts- und linksseitigen getheilt und die Feuerung der einen Pfannenhälfte unabhängig von der anderen hergestellt werden musste. Für den Betrieb der ganzen Pfanne wurden 4 Generatoren aufgestellt, von denen je 2 gemeinschaftlich und unabhängig von den beiden übrigen die Heizgase für eine Pfannenhälfte lieferten. Diese Generatoren (Fig. 53 und 54) bestehen aus einem trichterförmigen Raume *C*, welcher unten mit einem gewöhnlichen Plan- oder Treppenrost *P* und *T* abgeschlossen ist, wohin einerseits der Füllschacht *A* für das Aufgichten des Brennstoffes einmündet und von wo anderseits der Gasabzugskanal *F* abzweigt. Der Raum unter dem Roste ist nach aussen mit einer eisernen, dicht schliessenden Thür *E* abgesperrt, die mit mehreren Klappen versehen ist, durch welche dem Roste die der langsamen, unvollkommenen Verbrennung entsprechende Luft regulirbar zugeführt werden kann. Der Füllschacht *A* ist mit einem gusseisernen Füllkasten *G* versehen, welcher einen doppelten Verschluss besitzt, um beim Aufgichten des Brennstoffes einerseits keine Gasverluste zu erleiden, andererseits den Zutritt der Luft zu verhindern, damit die Gase nicht vorzeitig im Generator selbst verbrennen. Die Gasabzugskanäle *F* der beiden gemeinschaftlich thätigen Generatoren münden mittels der Ventile *V* in den gemeinschaftlichen

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 293 und 410.

al H, welcher mit der im Heizraume der Pfanne liegenden Gas- K durch den Kanal J in Verbindung steht. Im Gewölbe des s K ist ein System von Schlitzen s angebracht, welche in den chen Gasverbrennungskanal B (Brenner) einmünden. Die er- che Verbrennungsluft zieht durch die in den Ofenwandungen an- ıten Luftkanäle in den Gewölbraum M und gelangt entsprechend ärmt durch die Kanäle n und durch Horizontalschlitze in den r B. Die fast ht auf einander len Gas- und Luft- müssen zur Ver- ıdigung der Ver- ıg noch durch das itterwerk z gehen. der von aussen baren Ventile V lie Gasentwicke- den Generatoren t, die Luftzufuhr einen Schieber im ı. Die Sudpfanne 5,25 Meter breit 2 Meter lang, so 2 Generatoren Abrechnung der mauerdicke eine chte, 7,62 Meter und 10,2 Meter Heizfläche zu er- ıaben. Bei dieser Heizfläche war lie Abdörrung des ınbedingt erforder- eine Verbrennung ın zu erreichen, Brenner B die er- Einrichtung erhielt, so dass die brennenden Gase nicht unmittel- ı kühlen Pfannenboden treffen, sondern erst nach ihrer voll- n Verbrennung. Diese Feuerung ist jetzt seit $2^1/_2$ Jahren in brochenem Betriebe und entspricht in jeder Art den gestellten rungen sowohl bei Verwendung von Torf, als mit Braunkohlen. i Inbetriebsetzung der Generatoren geht aber eine gewisse Heizgas unverbrannt fort, in dem langen Kanale verdichten sich ämpfe und die Gasventile leiden durch die Hitze. Heupel er- aher im Jahre 1880 für die sogen. Kainisch-Sudwerke ekte Gasfeuerung. Die Sudpfannen Z sind hier 17,1 Meter

Fig. 53.

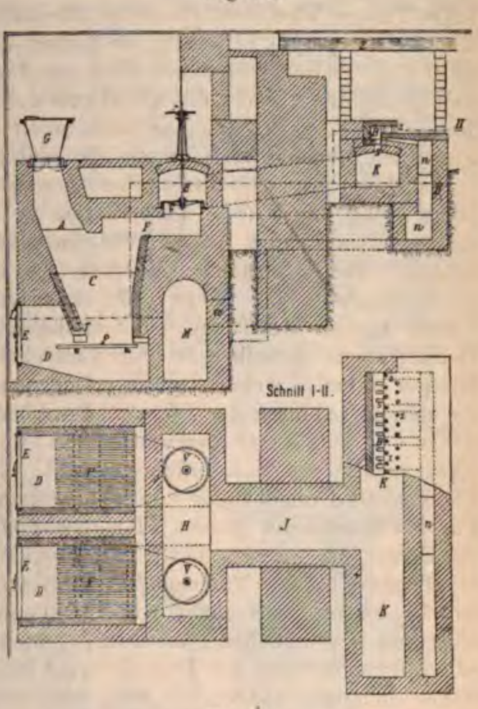


Fig. 54.

lang, 7,6 Meter breit, so dass je eine Heizfläche 130 Quadratm. beträgt, für welche 3 Generatoren *A* (Fig. 55 und 56) mit Rosten *T* und *P* nach der Breite der Sudpfanne gleichmässig vertheilt hergestellt wurden. Die Regelung der Gasentwickelung geschieht mittels gut schliessender Luftklappen in der Thüre *E* vor dem Aschenraum *D*. Der Gasverbrennungsapparat, welcher vom Füllschacht *A* durch eine einfache Gewölbsgurte getrennt, besteht aus einem aus feuerfesten Ziegeln hergestellten, nahezu horizontalen Gitterwerk *F* und aus dem senkrechten Gitterwerk *e*, zwischen welchen sich der eigentliche Verbrennungsraum *B* befindet und in welchem die in den Seitenwandungen des Generators angebrachten Luftkanäle *n* einmünden. Die weitere Construktion des Brenners ist gleich jener bei dem bereits beschriebenen der indirekten Gasfeuerung im De Pretis-Werke. Die im Generator entwickelten Heizgase gelangen durch das Gitterwerk *F* in den oben geschlossenen Verbrennungsraum *B*, wo sie mit der aus den Luftkanälen *n* regulirbar zuströmenden, in den Ofenwandungen erwärmten Luft vermengt werden und sich dadurch entzünden. Diese Generatoren sind seit dem Jahre 1880 mit Braunkohlen im Betriebe, ohne dass grössere Reparaturen erforderlich waren. Die 4 Generatoren im De Pretis-Werke vergasen in 24 Stunden 12,5 Tonnen Traunthaler Lignit oder 10 Tonnen Torf, die 3 Generatoren für eine Pfanne im Kainisch-Werk 10,5 Tonnen Traunthaler Lignit. — Eine dem letzteren fast gleiche direkte Gasfeuerung mit Traunthaler Lignit auf der Saline Ischl ist seit einem Jahre im Gang; 100 Kilogrm. Lignit geben hier 128,5 Kilogrm. gedörrtes Salz, entsprechend einer 3,85fachen Verdampfung. Die erwähnte indirekte Gasfeuerung gibt mit 100 Kilogrm. Lignit 122 Kilogrm. Salz, entsprechend einer 3,66fachen Verdampfung. Die direkte Gasfeuerung in Aussee gibt bis jetzt dasselbe Resultat; doch ist anzunehmen, dass das Ergebniss durch Neuanlage der in Folge von Versuchen mehrfach geänderten, bezieh. schadhaft gewordenen Generatoren günstiger wird. Die Ausseer Soole enthält eine grössere Menge fremder Salze (schwefelsaures Kalium, schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Calcium und Chlormagnesium), während in der aus den Salzbergen von Hallstatt und

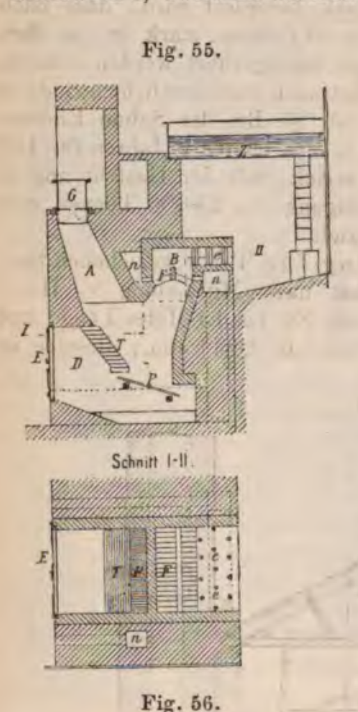


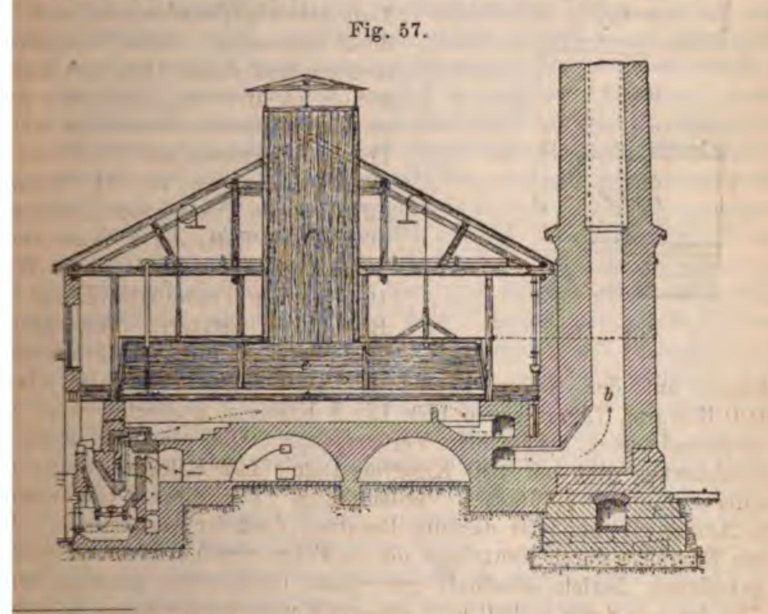
Fig. 55.

Fig. 56.

chl gewonnenen Soole, welche die oberösterreichischen Salinen Hall-
adt, Ebensee und auch die Saline Ischl versiedet, diese Nebenbestand-
eile in weit geringerem Procentsatz vorhanden sind. In Folge dieses
össeren Gehaltes an Nebensalzen muss die Ausseer Saline mit weit
herer Sud- und Dörrtemperatur arbeiten, um einerseits feinkörniges
hweres Salz zu erhalten, andererseits, um die den Salzkrystallen an-
ftende Mutterlauge, in welcher ein Theil dieser leicht löslichen Neben-
lze noch gelöst enthalten ist, aus den Salzstöcken auszutreiben. Fer-
r muss die Sudtemperatur auf 103 bis 106^0 erhalten werden, in Folge
ssen die Pfannensteinbildung so stark befördert wird, dass nach
tägigem Sude der Pfannenstein 5 bis 10 Centim. stark ist, so dass
er keine längeren Sude als 14 Tage durchgeführt werden können,
ährend der Pfannenstein in Ischl selbst nach 3wöchentlichem Sude in
r Regel nicht stärker als 2 Centim. ist. — Bei der Saline Ebensee
urden mit der Treppenrostfeuerung in den letzten 5 Jahren für 100
ilogrm. Kohlen 115 Kilogrm. Salz erzielt, mit der Gasfeuerung in
ussee 122, somit bei einer Jahreserzeugung von 15 000 Tonnen eine
rsparung von 700 Tonnen Kohlen erzielt.

Bei den mit Halbgasfeuerung für Torf versehenen Sud-
annen der Saline Rosenheim hat nach Mittheilung v. Hör-
ann's[1]) die Sudpfanne *c* (Fig. 57 und 58) bei 13 Meter Länge und
Meter Breite eine Gesammtfläche von 143 Quadratm.; dieselbe ist

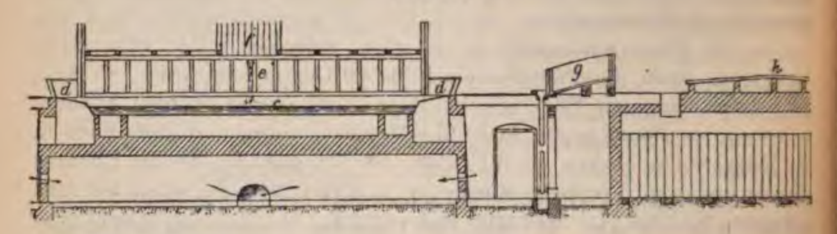
Fig. 57.



1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1882 S. 92; vgl. Dingl. polyt. Journ.
46 S. *291.

aus 8 Millim. starken Eisenblechen hergestellt, welche durch doppelte Nietreihen verbunden sind. An der Breitseite der Sudpfanne liegen 5 Feuerschächte *a*, aus denen die Verbrennungsgase unter der Pfanne hinwegstreichen, durch Kanäle unter den Dörrherden *h* auf beiden Seiten der Pfanne hin- und hergeführt werden und endlich in den Schornstein *b* entweichen. In unmittelbarer Nähe auf den beiden Langseiten der Sud-

Fig. 58.



pfannen befinden sich die Salzlegen *d*, auf welche das aus der Soole abgeschiedene Salz ausgekrückt wird. Ueber der Sudpfanne ist ein aus Brettern gezimmerter Dampfmantel *e* und ein Dampfschlot *f* angebracht, welcher letztere etwa 1 Meter über dem Dach endet. Durch einen Gang getrennt sind auf jeder Seite der Pfanne 8 Traufkästen *g*, deren Boden aus Beton, deren Umfassungswände aus Holz hergestellt sind. Die Dörrherde *h* auf beiden Seiten der Pfanne haben zusammen einen Flächeninhalt von 163 Quadratm. und sind aus 5 Millim. starkem Eisenblech hergestellt, welches auf T-Eisen mit versenkten Nietköpfen befestigt ist. Zu ebener Erde befinden sich auf beiden Schmalseiten des Gebäudes Magazine für das fertige Salz. Vor Beginn jedes Sudes wird der Pfannenstein abgelöst und allenfallsiger Schaden der Pfanne ausgebessert. Der Ablauf wird alsdann geschlossen und mit dem Einlassen der Soole begonnen. Ist die Pfanne überronnen, so wird mit der Feuerung angefangen. Sobald der Schwimmer einen Soolestand von 0,36 Meter in der Pfanne zeigt, wird der Einlauf geschlossen und bis auf 0,3 Meter abgedampft. Von da ab wird der Soolestand durch Regulirung des Einlaufes nach der Verdampfung beständig auf 0,3 Meter Höhe erhalten. Die eben geschilderten Vorarbeiten nehmen gewöhnlich einen Zeitraum von 12 bis 14 Stunden in Anspruch, so dass nach dieser Zeit zum ersten Male Salz gezogen werden kann. Das Ausziehen des Salzes erfolgt mittels Krücken. Lange Krücken mit undurchlöcherten Krückenblättern dienen zum Beiziehen des Salzes; kurze, mit gelochten Krückenblättern werden gebraucht, um das Salz auf die Legen zu bringen. Beim Ziehen ist besonders darauf zu sehen, dass jeder Theil des Pfannenbodens mehrmals überfahren wird einerseits, um alles Salz beizuziehen, und andererseits, um ein Anbrennen des Salzes bezieh. die Bildung von Kesselstein zu vermeiden. Auf den Legen bleibt das Salz bis kurz vor dem nächsten Zug, welcher nach etwa 3 Stunden auf jeder

Seite vorgenommen wird. Vor dem Ausziehen neuer Salzmengen muss das von den vorhergehenden Operationen in den Traufkästen befindliche nach den Dörrherden und das auf den Legen befindliche in die Traufkästen gebracht werden. Auf den Dörrherden wird das Salz zur Beschleunigung des Trocknens mehrmals gewendet und mit eisernen Walzen zerkleinert. Nach Verlauf von 3 Stunden wird das Salz vollständig trocken vom Dörrherd genommen und in die Magazine gebracht. — Von H. Bunte wurde die Heizung der Pfannen I und V untersucht. Der verwandte Torf enthielt:

Kohlenstoff	45,32
Wasserstoff	4,64
Sauerstoff	27,67
Wasser	19,67
Asche	2,70
	100,00

Durch einen schrägen Füllschacht wurde der Torf in hoher Schicht auf den Rost gebracht, aus den tief liegenden Generatoren traten die Gase unmittelbar in eine überwölbte Verbrennungskammer, in welcher dieselben mit vorgewärmter Luft zusammentrafen. Aus den Mündungen der Kammer unter der Sudpfanne trat eine klare ruhige Flamme, deren Länge und Beschaffenheit durch die vorhandenen Luftschieber leicht und sicher regulirt werden kann. Die Rauchgase enthielten im Mittel 13,0 Proc. Kohlensäure, 6,4 Proc. Sauerstoff und 80,6 Proc. Stickstoff; die Temperatur im Fuchs betrug 144 und 188°. Während der betreffenden Sudperiode vom 13. bis 23. December stellten sich Materialverbrauch und Salzproduktion der beiden Pfannen auf:

Torfverbrauch	64 220 Kilogrm.	130 390 Kilogrm.
Soole von 6° versotten etwa	364,9 Kubikm.	738,4 Kubikm.
Produkte: Kochsalz	100 750 Kilogrm.	198 400 Kilogrm.
Nebensalze	400	1 250
Pfannenstein	1 000	2 850
Zusammen feste Salze	102 150 Kilogrm.	202 500 Kilogrm.
Mutterlauge	12,0 Kubikm.	35,2 Kubikm.

1 Liter = 1,195 Kilogrm. Soole enthielt 0,3 Kilogrm. feste Salze und ergab 1 Kilogrm. Torf 1,591 Kilogrm. bezieh. 1,553 Kilogrm. Salze.

Zur Geschichte des Salinenwesens. Die Saline Schönebeck[1]) wurde von Friedrich I. im Jahre 1705 mit 8 kleinen Siedepfannen errichtet, 1713 bereits durch weitere 42 Pfannen vergrössert, so dass jetzt bereits jährlich 2500 Lasten zu je 2 Tonnen Salz hergestellt werden konnten. Im Jahre 1742 war die Produktion bereits auf 11 000 Lasten gestiegen, zu welcher 92 Pfannen vorhanden waren, welche Zahl jedoch bereits 1765 auf 118 stieg. Daneben waren noch 236 gusseiserne Wärmpfannen vorhanden. Der Soolbedarf wurde aus zwei Brunnen bei Alt-Salze entnommen, welche der Bürger Matthias Römer in Gross-Salze im Jahre 1704 wieder aufgefunden

1) Festschrift zur 23. Hauptversamml. des Vereins deutscher Ingenieure 28. Aug. 1882.

hatte. Die Soole wurde durch eine hölzerne unterirdische Rohrleitung nach Schönebeck transportirt. Bei geringem, kaum 3 Proc. betragendem Salzgehalte der Soole, bei theuren Preisen des Holzes, welches bis gegen Mitte des Jahrhunderts neben Stroh und Schilf ausschliesslich als Brennmaterial diente und bei der Unvollkommenheit der gesammten Siedebetriebsvorrichtungen, war der Betrieb kein billiger. Die Ersparniss an Brennmaterial ist daher schon seit ältester Zeit bis in die Neuzeit das Bestreben aller „Salzkünstler", wie sich die geheimnisskrämerischen Salinisten früherer Jahrhunderte mit Vorliebe nannten, gewesen. Von so hoher Bedeutung in dieser Beziehung die Erfindung der Gradirwerke war, so fand wunderbarer Weise eine allgemeine Anwendung derselben erst im ersten Drittel des 18. Jahrhunderts statt, seit der allen Salinisten wohlbekannte kursächsische Ingenieur Borlach i. J. 1727 die Saline Artern, demnächst Kösen und Dürrenberg unter Einrichtung bedeutender Gradirwerksanlagen in's Leben rief[1]). In Schönebeck hatte zwar schon der Salinenpächter Zehntner Voigtel im Frühjahr 1710 ein Siedehaus mit dreietagigem Gradirwerk zu bauen begonnen und unter Dach gebracht, jedoch wurde dasselbe aus unbekannten Gründen nicht vollendet und i. J. 1714 wieder abgebrochen. Erst Friedrich d. Gr. nahm den Plan zur Erbauung eines Gradirwerkes in Elmen, also in unmittelbarer Nähe der Soolbrunnen wieder auf, weil die Beschaffung des Brennmaterials für das an Umfang immer zunehmende Werk mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft war. Im Frühjahr 1754 wurde der Bau des heute noch benutzten Gradirwerkes begonnen, leider jedoch nur im nächsten Jahre noch fortgesetzt, wegen Ausbruch des 7jährigen Krieges. Aber sofort nach dem Friedensschlusse wurde der Bau wieder aufgenommen und von 1763 bis 1765 vollendet. Der neue Pächter Gansauge beseitigte die durch die Gradirung überflüssig gewordenen Wärmpfannen, benutzte den dadurch gewonnenen Raum zur Vergrösserung der Siedepfannen und baute bis zum J. 1770 fast die ganze Saline um, so dass an Stelle der übernommenen 118 kleinen Pfannen deren 86 grössere entstanden, welche 15 000 Lasten oder 30 000 Tonnen Salz producirten. Nachdem das Gradirwerk i. J. 1777 noch eine Verlängerung um 500 Meter erfahren hatte, wurde die Produktion auf 17 000 Lasten oder 34 000 Tonnen gesteigert. Im Mai 1793 wurde die Saline von der Regierung in eigene Verwaltung genommen. In Folge des Tilsiter Friedens ging die Saline an das Königreich Westfalen über und das Salzamt wurde durch ein mit französischen Beamten besetztes Bezirksbergamt verdrängt, welches der Berghauptmannschaft der Elbdivision

---

1) Gegen Ende des 16. Jahrhunderts sollen die sächsischen Salinen zu Teuditz und Kötschau, sowie die Saline zu Nauheim bereits sogenannte „Leckhäuser" gehabt haben, als deren Erfinder und erster Erbauer (1579 zu Nauheim) [illegible]r Rector Mathias Matth zu Langensalza angegeben wird. Thatsächlich hatte [illegible]r bereits der Nürnberger Salzkünstler Martin Schellhammer im Jahre 1569 Artern eine „Kunst die Soole zu concentriren zur Ersparniss von Brenn-[illegible]gelegt.

in Rothenburg a. S. unterstand. Die westfälische, nur auf die Erzielung möglichst hoher Erträge für Jerome bedachte Verwaltung war für die Saline von den traurigsten Folgen. Während bis zum Ausbruch des Befreiungskrieges jährlich gegen 17 000 Lasten Salz dargestellt wurden, betrug die Produktion i. J. 1813 nur 9900 Lasten (vgl. S. 304).

Nach dem Wiedereintritte der preussischen Verwaltung erfuhr die Saline manche Verbesserung und Erweiterung und zur Zeit besitzt dieselbe 13 Siedehäuser mit 37 Pfannen, in welchen rund 65 000 Tonnen Salz dargestellt werden. Die Rohsoole wird etwa zum fünften Theile noch durch das Gradirwerk in zwei unterirdischen hölzernen Leitungen nach Schönebeck geliefert. Nebenbei sind aber noch 4 bis in das Steinsalzlager, also 400 bis 450 Meter tief niedergestossene Bohrlöcher im Betriebe, aus welchen nahezu gesättigte Soole mittels Dampfkraft gepumpt wird. Zur Zeit geht man ferner damit um, einen Schacht von 5 Meter Durchmesser abzuteufen, um denselben nach seiner Vollendung an Stelle des von Jahr zu Jahr in seiner Leistungsfähigkeit zurückgehenden Gradirwerkes treten zu lassen. Der Siedebetrieb erfolgt in gewöhnlichen offenen Pfannen von etwa 100 Quadratm. Grundfläche, welche mit Braunkohlen geheizt werden und ihre Abhitze noch an Trockenpfannen abgeben, auf welchen das Salz bis auf etwa 2 Proc. Feuchtigkeit getrocknet wird, bevor es in die Magazine gelangt. Im Grossen und Ganzen hat der Salinenbetrieb und zwar nicht nur in Schönebeck wenig durchgreifende Veränderungen gegen die Methode unserer Vorfahren erlitten. An Stelle der sehr kleinen Siedepfannen sind zwar deren 20- bis 30fach grössere getreten, die Holzfeuerung ist durch die billigere Kohlenfeuerung verdrängt, immerhin wird man aber zugeben müssen, dass in Bezug auf eine vollkommenere Ausnützung der Wärme für den Salinenbetrieb noch Vieles zu wünschen übrig bleibt. Hierin hat auch die Aufhebung des Salzmonopols (1868) unter dessen Schutze wenig Veranlassung vorlag, nach Verbesserungen zu streben, wenig gebessert. — Zur Zeit ist ein Apparat von Schäffer und Budenberg (nach dem Systeme Piccard und Weibel) auf der Schönebecker Saline in der Ausführung begriffen (vgl. S. 289). Zur Trocknung des Salzes dienen die schon erwähnten, mit der Abhitze der Siedepfannen gespeisten, aus gusseisernen Tafeln gebildeten Trockenpfannen. In einem einzigen Siedehause befindet sich eine Dampftrockenvorrichtung, bestehend aus mehreren übereinander liegenden Dampfkammern von deren einer das Salz vermittels rotirender Schaber immer auf die darunter liegende Kammer geschoben wird. Die Trocknung ist eine sehr scharfe, bei welcher aber das Salz seinen ursprünglichen Krystallglanz verliert. In Verbindung mit den vorerwähnten Abdampfversuchen nach dem Systeme Piccard finden demnächst auch Versuche statt, das Salz mittels Centrifugen trocken zu schleudern. — Im abgelaufenen Etatsjahre wurden 54 425 Tonnen als Speisesalz, 4472 Tonnen als Vieh- und Gewerbesalz im Reiche verkauft, während 3204 Tonnen nach Russland, Schweden, Dänemark, Amerika und Afrika ausgeführt wurden.

Im Preussischen Staate wurden im Jahre 1881 aus natürlicher Soole 213 575 Tonnen, aus eingeworfenem oder aufgelöstem Rohsalz 33 430 Tonnen Kochsalz gewonnen. — Oesterreich lieferte im Jahre 1881 29 068 Tonnen Steinsalz, 78 193 Tonnen Sudsalz, 20 381 Tonnen Seesalz und 5998 Tonnen Industriesalz (vgl. S. 219). Italien Salz aus Meersalinen und Gruben Siciliens und Calabriens 241 774 Tonnen mit 3825 Arbeitern, Werth 3 863 103 Frcs.

Das Salz im deutschen Zollgebiete im J. 1881/2 (vgl. J. 1881. 206). Die Zahl der im Betrieb gewesenen, im deutschen Zollgebiet gelegenen Salzwerke und Salinen, sowie der chemischen Fabriken, in welchen kochsalzhaltige Stoffe als Nebenprodukt gewonnen werden, betrug im Etatsjahr 1881/82: 80; darunter waren 9 Steinsalzwerke, auf welchen das Salz bergmännisch gewonnen wird, 61 Salinen mit Siedesalzbetrieb und 10 Fabriken mit Salz-Nebengewinnung. Von den Steinsalzwerken befinden sich 7, von den Salinen 21 im Besitze der bez. Staaten; 2 Steinsalzwerke, 40 Salinen und die 10 chemischen Fabriken, in welchen Kochsalz dargestellt wird, sind in den Händen der Corporationen, Privaten oder Actiengesellschaften; gegen das Vorjahr hat sich die Zahl der einzelnen Salzproduktionsstätten nicht verändert. Die Salzförderung im Etatsjahre 1881/82 betrug:

Produktionsland	Anzahl der Werke	Salzgattung	Producirte Salzmenge Tonnen	Abgesetzte Salzprodukte Tonnen	Steuerbetrag Mark
Preussen	43	Krystallsalz	62 637,5	64 346,8	47 102
		Anderes Steinsalz	110 962,0	111 916,2	202 555
		Siedesalz	259 950,6	246 977,1	11 335 999
		Viehsalzlecksteine	9 179,8	599,3	—
		Pfannenstein	3 845,6	3 923,5	30
		Andere Salzabfälle	3 015,8	2 817,3	—
		Soole	1,0	1,0	60
Bayern	7	Steinsalz	858,1	858,1	3 781
		Siedesalz	44 192,9	43 893,5	3 077 990
		Pfannenstein	800,7	817,2	—
		Andere Salzabfälle	2,8	19,4	—
Württemberg	6	Krystallsalz	13,0	13,0	1 563
		Anderes Steinsalz	76 280,7	75 253,5	831
		Siedesalz	28 334,2	27 932,3	1 311 006
		Salzabfälle	271,4	277,5	—
Baden	3	Siedesalz	29 448,3	29 796,9	1 379 270
		Pfannenstein	—	5,0	—
		Andere Salzabfälle	227,8	327,5	—
		Soole	18,0	18,0	—
Hessen	3	Siedesalz	15 520,5	16 364,5	647 643
Mecklenburg	1	Siedesalz	1 681,0	1 412,7	149 214
Thüringen	7	Steinsalz	23 466,7	21 142,9	4 368
		Siedesalz	37 590,3	35 519,7	2 290 896
		Viehsalzlecksteine	84,4	92,6	—
		Pfannenstein	145,2	93,8	—
		Andere Salzabfälle	1 153,3	1 112,7	—
Braunschweig	2	Siedesalz	7 191,1	7 316,1	556 914
		Pfannenstein	231,9	244,3	—
Anhalt	1	Krystallsalz	35,4	28,3	[illegible]
		Anderes Steinsalz	19 080,7	19 0[illegible]	[illegible]
Els.-Lothringen	7	Siedesalz	47 734,6	43 9[illegible]	[illegible]

Gesammte Salzförderung:

Tonnen			Tonnen im Vorjahre
62 686	Krystallsalz.	gegen	55 437
230 648	anderes Steinsalz. . . .	„	203 779
471 644	Siedesalz, ...	„	453 932

Somit hat die Gewinnung gegen das Vorjahr mehr betragen: bei Krystallsalz 7249 Tonnen, bei anderem Steinsalz 26 869 Tonnen und bei Siedesalz 17 712 Tonnen. Die Salzproduktion im Etatsjahre 1881/82 ist überhaupt die stärkste gegen alle vorhergehenden Jahre gewesen.

Die Ausfuhr von Salz aus deutschem Zollgebiete ist von 161 001 Tonnen im Jahre 1880/81 auf 144 751 Tonnen i. J. 1881/82 zurückgegangen; es gingen weniger aus im letztgenannten Jahre: nach den deutschen Zollausschlüssen 11 795 Tonnen, und nach Russland 34 308 Tonnen; dagegen wurden mehr ausgeführt: nach Schweden und Norwegen 5 815 Tonnen, Belgien 4 912 Tonnen, Gross-Britannien 15 507 Tonnen, nach der Türkei 2 742 Tonnen. Diesem Absatz deutschen Salzes nach dem Auslande und den deutschen Zollausschlüssen steht die Einfuhr fremden Salzes in das deutsche Zollgebiet gegenüber, welche von Jahr zu Jahr im Abnehmen begriffen ist; es wurden eingeführt:

1877/78	1878/79	1879/80	1880/81	1881/82	
43 455	42 039	38 779	37 602	36 074	Tonnen.

Beträchtlich ist namentlich die Abnahme der Einfuhr aus Frankreich, welche im Jahre 1875 noch 23 223 Tonnen betrug, dagegen 1881/82 auf 3 778 Tonnen herunter gegangen ist.

Der Absatz der deutschen Salzwerke und Salinen im Inlande entwickelte sich in folgender Weise:

	1878/79 Tonnen	1879/80 Tonnen	1880/81 Tonnen	1881/82 Tonnen
Zu Speisezwecken gegen Erlegung der Abgaben	300 707	305 757	311 167	313 357
Steuerfrei abgesetzt	203 689	241 831	266 478	285 022
zusammen	504 396	547 588	577 645	598 379

Im Etatsjahr 1881/82 betrug der Absatz einheimischen	
Salzes im Inlande	598 379 Tonnen,
die Einfuhr fremden Salzes	36 074 „
somit der Salzverbrauch im deutschen Zollgebiet . . .	634 453 Tonnen,

und zwar Speisesalz 343 718 Tonnen, steuerfreies Salz 290 735 Tonnen. Auf den Kopf der Bevölkerung des Zollgebiets berechnet sich hiernach für das Etatsjahr 1881/82 ein Gesammtverbrauch von 14,0 Kilogrm.; hiervon kommen auf Speisesalz f. d. Kopf 7,6 Kilogrm., auf steuerfreies Salz f. d. Kopf 6,4 Kilogrm.

Die Einnahme an Salzzoll und Salzsteuer ergibt für 1881/82 einen
[illegible]rtrag von zus[illegible] [illegible]257 918 Mark, und entfällt auf den Kopf der Be-
[illegible] Zo[illegible] [illegible]erantheil von 0,92 Mark. Die Salzmengen
[illegible]'andwirthschaftlichen und gewerblichen
[illegible]h [illegible]aassen:

Verwendung	Anzahl der Empfänger	Siedesalz	Steinsalz	Seesalz	Pfannenstein	Andere Salzabfälle	Viehsalz-lecksteine	Zusammen
Als Viehsalz . .	—	74 693,2	16 379,1	27,5	2 941,6	2 861,1	1434,4	98
„ Düngesalz .	—	134,8	1 175,2	1,4	1 164,1	1 667,4	—	4 1
An Salzhändler .	43	74,6	41,6	—	—	126,4	—	2
„ Salinen (zur Auflösung) .	7	140,0	17 629,5	—	—	140,0	—	17
„ Soda- u. Glaubersalzfabr. .	49	11 613,6	111 351,4	—	545,0	5 456,8	—	128 So 72 43
„ Färbereien u. Farbefabr. .	76	5 710,3	6 449,9	—	—	0,5	—	12 1
„ Chem. Fabr. .	28	277,7	951,5	9,9	—	580,0	—	1 8
„ Glashütten u. Glasfabriken .	37	14,0	837,4	—	645,5	40,7	—	1 5
„ Oelfabrik. und -Raffinerien .	9	6,6	—	—	—	0,4	—	
„ Seifen- und Kerzenfabr. .	1433	1 486,2	4 272,6	0,6	—	193,9	—	5 9
„ Gerber., Leder- und Pelzwerkfabr. . .	1095	1 707,2	1 437,8	18,8	—	119,4	—	3 2
„ Häute-Händl.	606	2 892,2	2 181,0	125,9	—	345,9	—	5 5
„ Schiff-Bauereien . . .	13	8,5	—	4,6	—	—	—	
„ Metallw.-fabr. u. Hütten . .	90	247,0	9 004,2	—	12,5	164,8	—	9 4
„ Töpfereien, Thonwaarenfabriken etc. .	211	570,8	328,6	—	—	5,0	—	9
„ Papierfabr. .	4	1,6	15,0	—	—	—	—	
„ Cement- und Schwerspathfabriken . .	3	9,8	11,9	—	—	—	—	
„ Zuckerfabrik.	1	4,5	—	—	—	—	—	
„ Webereien, Tuchfabr. etc.	28	50,7	84,8	—	—	60,0	—	1
Für Eiskeller und Eisfabriken .	182	135,8	198,1	—	—	6,2	—	3
Zu sonst. Zwecken	21	41,9	137,6	2,0	35,0	28,0	—	2

Zur Denaturirung des Salzes benutzte Mittel. Zu landwi schaftlichen Zwecken. 1) Viehsalz. Bei Siedesalz: 1/4 Proc. Eisenoxyd 1/4 bis 1 Proc. Wermuthkrautpulver. Bei Steinsalz: 3/8 Proc. Eisenoxyd un bis 1/2 Proc. Wermuthkrautpulver. Bei Lecksteinviehsalz: 1/4 bis 3/8 Proc. Ei oxyd und 1/4 Proc. Holzkohlenmehl. — 2) Düngesalz. 1/4 Proc. Petroleum Carbolsäure; 2 Proc. Kohlenstaub; 1/2 bis 1 Proc. Russ; 1 Proc. Seifenpul 1/4 Proc. Kienöl.

Zu gewerblichen Zwecken. 1) Salzhändler (auf Vorrath). 1/4 bis 3/8 P Eisenoxyd oder Kienruss und 1/2 Proc. Thran; 1 Proc. Seifenpulver; 3/4 P Mennige. — 2) Soda- und Glaubersalzfabriken. 2 bis 5 Proc. calcini

Glaubersalz; 4 bis 5 Proc. calcinirte Soda; 1 bis 5 Proc. Schwefelsäure; 2 bis 4 Proc. Salzsäure; 2 Proc. Braunkohlenmehl; 1 Proc. Braunstein; 5 Proc. Anilin-Mutterlauge; 1/4 Proc. Petroleum; roh. Sulphat. — 3) Färbereien und Farbefabriken. 2 bis 5 Proc. Anilinfarbstoffe; 1 bis 1 1/2 Proc. Indigobrühe, Fuchsin- oder Jodlauge; 10 Proc. Kupfervitriol; 5 Proc. Kupferchlorid oder chromsaures Kali; 1 Proc. Seifenpulver; 3/4 Proc. Mennige; 2 Proc. Kohlenstaub oder Schwefelsäure; 4 Proc. Eisenvitriol; 1/4 Proc. Petroleum, Kienöl oder Carbolsäure; Pikrinsäure. — 4) Chem. Fabriken. 2 bis 5 Proc. Schwefelsäure; 2 Proc. rauch. Salzsäure oder Schwefelsäure; 1/4 Proc. Carbolsäure, Kreosot oder Kienöl; 1 Proc. Seifenpulver oder Braunstein mit 1/4 Proc. Petroleum; 1/2 Proc. Thran und 1/4 bis 3/8 Proc. Eisenoxyd; 3/4 Proc. Holzessigsäure; 10 Proc. kryst. Soda; 1/2 Proc. Lubricatingöl; 5 Proc. Anilin-Mutterlauge. — 5) Glashütten und Glasfabriken. 1 Proc. Braunstein und 1/2 Proc. Thran; 1 Proc. Braunstein; 4 Proc. Eisenvitriol; 1/2 Proc. Kienruss; 1/4 Proc. Petroleum, Kienöl oder Carbolsäure; 5 Proc. Fluorcalcium; 1 Proc. Seifenpulver; 100 Proc. Mergelasche; 2 Proc. Steinkohlenmehl; 7 Proc. Glaubersalz. — 6) Oelfabriken und -Raffinerien. 1 Proc. Braunstein oder Seifenpulver; 5 Proc. Thran; 1/4 Proc. Kienöl; 3/4 Proc. Mennige; 6 Proc. Alaun. — 7) Seifen- und Stearinkerzenfabriken. 1 Proc. Seifenpulver oder Braunstein; 1/4 Proc. Petroleum, Kienöl oder Carbolsäure; 5 Proc. Thran, Palm- oder Cokosöl; 1/2 Proc. Braunkohlenöl; 2 Proc. Kohlenpulver. — 8) Gerbereien, Lederfabriken, Häutehändler und Pelzwaarenfabrikanten. 1 Proc. Seifenpulver, Smalte, Braunstein oder Russ; 1/4 bis 3/8 Proc. Eisenoxyd oder Kienruss und 1/2 Proc. Thran; 1/4 Proc. Petroleum, Kienöl oder Carbolsäure; 6 Proc. Alaun und 1/4 Proc. Kienöl; 10 Proc. Alaun; 1/2 Proc. Kienruss; 3/4 Proc. Mennige; 2 Proc. Kohlenstaub oder Torfmehl; 1/2 Proc. Braunkohlenöl oder Thieröl. — 9) Schiffbauereien. 1/4 Proc. Petroleum; 1 Proc. Seifenpulver. — 10) Zu Zwecken der Metallbearbeitung. 1/4 Proc. Petroleum oder Carbolsäure; 1 bis 5 Proc. Braunstein; 1 Proc. Russ; 1/2 Proc. Thran und 1 Proc. Braunstein, Eisenoxyd; 2 Proc. Kohlenstaub; 3 Proc. Rückstände aus der Schwefelsäurefabrikation; 2 Proc. rauch. Salzsäure; 3 Proc. Schwefelkies; 5 Proc. Klauenmehl; 1/2 Proc. Braunkohlenöl; Kalkhydrat. — 11) Steingut-, Oefenfabriken und Töpfereien. 1/4 Proc. Petroleum oder Carbolsäure; 1 Proc. Braunstein, Smalte, Seifenpulver oder Russ; 2 Proc. Kohlenstaub; 3/4 bis 1 Proc. Mennige; 1/2 Proc. Kienruss; 0,08 Proc. stinkendes Thieröl; 1/2 Proc. Thran und 1/4 Proc. Kienruss; 12 Proc. Steinkohlenstaub; 2 Proc. Holzkohlenpulver; 5 Proc. Zinn- oder Bleiasche; Sand. — 12) Schwerspathfabriken. 1 Proc. Schwefelsäure; 2 Proc. Braunkohle. — 13) Papierfabriken. 1/4 Proc. Petroleum; 1/4 Proc. Braunstein. — 14) Kunstwolle- und Tuchfabriken, Webereien. 1/4 Proc. Kienöl oder Carbolsäure; 1 Proc. Seifenpulver oder Russ. — 15) Zur Eisbereitung und Conservirung. 1/4 Proc. Petroleum oder Carbolsäure; 1 Proc. Braunstein oder Seifenpulver; 1 bis 2 Proc. Kohlenstaub oder Torfmehl; 3/4 Proc. Mennige; 1/2 Proc. Thran; 4 Proc. Eisenvitriol. — 16) Zu sonstigen Zwecken. Für Aquarien: Verdünnung in Wasser. Zum Eisschmelzen: 1/4 Proc. Petroleum oder Carbolsäure; 1 Proc. Braunstein oder Russ; 1/4 Proc. Eisenoxyd und 1/2 Proc. Thran; 2 Proc. Steinkohlenmehl; 3/4 Proc. Mennige; 4 Proc. Eisenvitriol. — Zur Vertilgung des Graswuchses: gemahl. Pfannenstein mit Braunkohle.

Kalisalze.

H. Precht und B. Wittgen bestimmten die Löslichkeit von Salzgemischen (vgl. J. 1881. 210), namentlich eines solchen von Kaliumsulfat und Chlornatrium, unter Anwendung von 210 Grm. K_2SO_4, 332 Grm. NaCl und 800 Grm. Wasser:

Temperatur	Procentgehalt der gesättigten Lösung an			Salzgehalt auf 100 Th. Wasser		
	NaCl	K_2SO_4	KCl	NaCl	K_2SO_4	KCl
10°	23,1	5,6	2,2	33,43	8,10	3,18
20°	23,3	6,1	2,1	34,01	8,90	3,06
30°	23,5	6,5	2,0	34,56	9,56	2,95
40°	23,7	7,0	1,9	35,16	10,38	2,81
50°	23,9	7,4	1,9	35,77	11,07	2,84
60°	24,1	7,9	1,8	36,40	11,93	2,72
70°	24,0	8,4	2,1	36,64	12,82	3,20
80°	23,5	8,0	3,3	36,04	12,26	5,06
90°	23,1	8,0	4,5	35,86	12,42	6,98
100°	22,7	8,0	5,6	35,63	12,56	8,79

Zur Feststellung der Löslichkeit und des Grades der Zersetzung von Kaliummagnesiumsulfat wurden 800 Grm. krystallisirtes Doppelsalz und 800 Grm. Wasser verwendet:

Temperatur bei	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:		Molekulares Verhältniss von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in der Lösung	100 Theile Wasser lösen:	
	K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9,4	9,8	1 : 1,52	11,63	12,13
20°	10,9	10,8	1 : 1,43	13,92	13,79
30°	12,4	11,8	1 : 1,38	16,36	15,56
40°	13,8	13,1	1 : 1,37	18,88	17,92
50°	14,7	14,8	1 : 1,46	20,85	20,99
60°	15,2	16,3	1 : 1,55	22,19	23,79
70°	15,6	16,8	1 : 1,52	23,07	24,85
80°	16,0	17,1	1 : 1,56	23,91	25,56
80°	16,6	18,1	1 : 1,58	25,42	27,72
90°	17,2	18,2	1 : 1,54	26,62	28,17

Um die Löslichkeit eines Salzgemisches von Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium festzustellen, wurden 166 Grm. Chlornatrium, 350 Grm. krystallisirtes Kaliummagnesiumsulfat und 400 Grm. Wasser angewendet: (siehe Tabelle S. 303).

Hierbei ist alles in Lösung vorhandene Natrium als Chlornatrium und der sich ergebende Ueberschuss an Chlor als Chlormagnesium aufgeführt. In Wirklichkeit ist aber ein Theil des Natriums als Natriumsulfat und dementsprechend ein grösserer Antheil des Chlors an Magnesium und Kalium gebunden; denn es ist wahrscheinlich, dass nicht allein Magnesiumsulfat, sondern auch Kaliumsulfat unter den gegebenen Verhältnissen eine partielle Zersetzung erleidet. Ueber die relativen Mengen dieser in Lösung befindlichen Salze gibt die Analyse aber keinen Aufschluss; daher wurde das überschüssige Chlor, nachdem alles Natrium

	Gehalt der gelösten Salze in Procenten				Löslichkeit der Salze bezogen auf 100 Theile Wasser			
	NaCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
°	20,85	7,25	5,07	—	31,19	10,84	7,58	—
°	20,75	8,00	5,70	—	31,65	12,20	8,69	—
°	20,05	9,00	6,52	0,10	31,16	13,99	10,13	0,15
°	19,10	10,20	7,50	0,25	30,34	16,20	11,91	0,39
°	18,80	11,82	8,35	0,40	31,07	19,49	13,77	0,65
°	18,65	12,89	8,64	0,45	31,41	21,71	14,55	0,75
°	19,05	12,70	7,90	0,58	31,87	21,25	13,21	0,97
°	19,32	12,60	6,40	1,05	31,86	20,78	10,55	1,73
°	15,50	14,30	4,70	4,20	25,28	23,32	7,66	6,85
°	15,00	14,49	4,90	4,80	24,66	23,82	8,05	7,89
°	14,42	13,49	5,62	5,35	23,59	22,07	9,19	8,75

Chlornatrium berechnet, nur an Magnesium gebunden. Die gra-
che Darstellung dieser Vorgänge zeigt für die Bestandtheile des
pelsalzes bis zu 55° eine regelmässig verlaufende Löslichkeitszu-
me, woraus wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit gefolgert werden
, dass bis zu dieser Temperatur eine wechselseitige Zersetzung in
blichem Maasse nicht eingetreten ist. Unzweifelhaft lässt aber die
55 bis 65° rasch zunehmende Löslichkeit des Natriums, während
ium- und Magnesiumsulfat zurücktreten, auf eine gesteigerte Um-
ung des Chlornatriums schliessen. In Folge der nunmehr bei 70 bis
stattfindenden Ausscheidung des gebildeten Natriumsulfates sinkt
Chlornatriumlinie um mehrere Procente und verläuft alsdann bis
° unter schwachem Sinken in gerader Richtung. Durch die Aus-
idung von Natriumsulfat wäre eine Löslichkeitszunahme sowohl des
iumsulfats als auch des Magnesiumsulfates zu erwarten, aber nur
iumsulfat nimmt zu, während Magnesiumsulfat sogar abnimmt. Diese
cheinung findet, unter Berücksichtigung der allgemeinen Löslichkeits-
ältnisse dieser Salze, nur in der Annahme eine Erklärung, dass ein
il des Kalis in der Lösung als Chlorkalium vorliegt, wofür auch die
chzeitige bedeutende Zunahme der Lösung an Chlormagnesium bez.
or spricht. Um endlich ein Bild von der erfolgten Umsetzung zu
innen, untersuchten die Verff. den beim Siedepunkte (109°) der
ung unlöslich gebliebenen Antheil des angewendeten Salzgemisches;
Analyse der wasserfreien Substanz ergab folgende Bestandtheile:

Na_2SO_4	oder *NaO,SO₃* . . .	65,05	Proc.
$MgSO_4$	*MgO,SO₃* . . .	13,68	
K_2SO_4	*KO,SO₂* . . .	12,14	
NaCl	*NaCl*	7,13	

Die aus den Löslichkeitsbestimmunge[illegible]hende Bildung und
scheidung von Natriumsulfat wird so[illegible]Analyse des aus-
hiedenen Salzes bestätigt

Die Salzindustrie des Reg.-Bez. Magdeburg bespricht H. Precht[1]). Das Salzlager des Magdeburg-Halberstädter Beckens gehört dem Buntsandstein an. Durch die Verdunstung des Meerwassers während der wärmeren Jahreszeit wurde das Chlornatrium in 8 bis 9 Centim. starken Schichten ausgeschieden, in der kälteren Jahreszeit fand dagegen eine Abscheidung von Calciumsulfat aus dem frisch zufliessenden Salzwasser statt, wodurch gut charakterisirte Jahresringe, bestehend aus Anhydrit, gebildet wurden. Die Stärke der Jahresringe beträgt durchschnittlich 7 Millimeter und der Gehalt des Salzlagers an Anhydrit etwa 8 Proc. Nimmt man an, dass die bisher noch unbekannte Mächtigkeit des Steinsalzlagers im Magdeburg-Halberstädter Becken mindestens 600 Meter beträgt, so müsste zur Bildung desselben ein Zeitraum von etwa 6600 Jahren erforderlich gewesen sein. — Bei dieser mächtigen Salzablagerung sammelte sich in der Mutterlauge eine

---

1) Festschrift zur 23. Hauptversamml. des Vereins deutscher Ingenieure in Magdeburg. In Stassfurt, dem jetzigen Mittelpunkte der Salz-Industrie, existirte schon seit alter Zeit ein Salinenbetrieb, welcher im vorigen Jahrhundert eine hervorragende Bedeutung erlangte. Die Saline gehörte Anfangs dem Herzog von Anhalt, ging später an eine adlige Pfännerschaft über und wurde von dieser 1796 an den preussischen Fiskus verkauft, welcher 1839 den Betrieb einstellte. Nachdem in den dreissiger Jahren an verschiedenen Punkten im thüringischen Becken südlich vom Harze Steinsalz erbohrt war, konnten sich die Salinen nicht mehr mit der Verarbeitung einer schwachen Soole begnügen, daher liess die Regierung auch im Magdeburg-Halberstädter Becken Tiefbohrungen anstellen. In Stassfurt wurde 1839 ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 256 Meter die oberste Decke des Salzgebirges erreichte. In dem Steinsalze wurde noch 325 Meter weiter gebohrt und alsdann die Arbeit bei einer Gesammttiefe von 581 Meter eingestellt, ohne das Liegende des Salzlagers erreicht zu haben. Das Resultat dieses Bohrversuchs war ein ganz unerwartetes, indem man statt einer gesättigten Chlornatriumlösung eine Salzlösung mit hohem Chlormagnesium- und Kaliumgehalt erbohrte. Wenngleich das Chlormagnesium in der aus der Tiefe des Bohrloches gehobenen Soole noch immer vorherrschte, so wurde doch die vorliegende Thatsache von Karsten und Marschand dahin gedeutet, dass nur die oberste Partie des Salzes aus leicht löslichen Magnesiasalzen bestehen könne, dagegen aber in grösserer Tiefe reines Steinsalz zu erwarten sei. Da nun zu jener Zeit die bergmännische Gewinnung von Steinsalz, ganz abgesehen von der wissenschaftlichen Bedeutung der Aufschliessung des erbohrten Salzlagers, von der grössten Wichtigkeit war, so fühlte sich die preussische Regierung trotz des ungünstigen Resultates des Bohrversuches bewogen, den Steinsalzbergbau in Stassfurt durch zwei Schächte zu eröffnen. Die Stassfurter Schächte — Manteuffel und von der Heydt — wurden 1852 angehauen und in 5 Jahren auf 330 Meter bis in das Steinsalz niedergebracht, nachdem von 256 bis 280 Meter die Kali- und Magnesiasalze durchörtert waren. Auch die anhaltinische Regierung sah sich durch die auf preussischer Seite erzielten günstigen Aufschlüsse bewogen, auf ihrem Gebiete in der Nähe von Stassfurt ebenfalls einen Tiefbau auf Steinsalz ins Leben zu rufen, und später traten noch die Salzbergwerke Neu-Stassfurt, in Löderburg bei Stassfurt und Douglashall bei Westeregeln hinzu, welch letzteres mit der gleichzeitig erbauten Chlorkaliumfabrik im vorigen Jahre an eine Aktiengesellschaft „Consolidirte Alkaliwerke" verkauft wurde. Der mit der letzteren fast zu gleicher Zeit abgeteufte Schacht Ludwig II., östlich von Stassfurt, wurde wieder verlassen, da man hier Steinsalz an Stelle [er]warteten Kalisalze antraf (vgl. J. 1860. 211; 1861. 216; 1862. 220).

grosse Menge leicht löslicher Kali- und Magnesiasalze an, welche, nachdem der weitere Zufluss an Chlornatrium durch Zuschlämmung der Meerenge u. dgl. unterbrochen war, durch den fortdauernden Verdunstungsprocess in verschiedener Form zur Ausscheidung gelangten. An Stelle der Anhydritschnüre traten im Steinsalze zunächst Polyhalitschnüre ($K_2SO_4.MgSO_4.2CaSO_4.2H_2O$) auf, nach welchen diese etwa 60 Meter mächtige Steinsalzschicht die Polyhalitregion genannt wird. In der nun folgenden Ablagerung, der Kieseritregion, wurde das noch stets vorherrschende Steinsalz mit Kieserit und Carnallit verunreinigt; letzteres Salz tritt immer mehr hervor, bis das Salzgemenge schliesslich in ein bauwürdiges Carnallitlager übergeht. Der Carnallit ($KMgCl_3,6H_2O$) bildet in einer Mächtigkeit von etwa 25 Meter das Hangende des ganzen Salzlagers; derselbe ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, dass die Carnallitregion durchschnittlich aus 55 Proc. Carnallit, 26 Proc. Steinsalz, 17 Proc. Kieserit und 2 Proc. Anhydrit mit Thon besteht. Ausserdem enthält der Carnallit Boracit in Knollen eingelagert, welcher durch Ausklauben besonders gewonnen wird. Carnallit ist in der reinsten Varietät vollkommen weiss, meistens dagegen durch organische Substanzen und Thon grau bis schwarz, oder durch Eisenoxyd in verschiedenen Nuancen roth gefärbt. Der Carnallit zerfliesst an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet sich nur aus einer chlorkaliumhaltigen Chlormagnesiumlösung, welche mindestens 26 Proc. Chlormagnesium enthält. Der den Carnallit stets begleitende Kieserit $MgSO_4.H_2O$ (vergl. J. 1881. 209), ist amorph und durchscheinend, besitzt ein spec. Gew. von 2,517, wird an der Luft durch Aufnahme von Wasser trübe und geht in Bittersalz über. Die Bildung des Kieserits war durch die sehr hygroskopische Eigenschaft des in der Mutterlauge in grosser Menge vorhandenen Chlormagnesiums bedingt, welches durch die wasserentziehende Wirkung die Krystallisation dieses Salzes in der gewöhnlichen Form mit 7 Mol. Krystallwasser verhinderte. Die Carnallitbildung wurde unterbrochen durch die Ablagerung einer etwa 8 Meter mächtigen Salzthonschicht, welche sich theils durch Anschlämmung, theils durch Fällung von Magnesia in der concentrirten, Chlorkalium und grösstentheils Chlormagnesium enthaltenden Mutterlauge niederschlug und eine schützende Decke gegen das Fortwaschen der abgeschiedenen Mutterlaugensalze bei einer späteren Ueberfluthung des Beckens bildete. Der im Wesentlichen aus 3 verschiedenen Schichten bestehende Salzthon enthält am Liegenden vorzugsweise Calciumsulfat, in der Mitte ungebundene Magnesia und Thonerde und am Hangenden neben Thon 40 bis 50 Proc. Magnesiumcarbonat. Derselbe ist überlagert von einer 40 bis 90 Meter mächtigen Anhydritschicht, deren Bildung mit grosser Wahrscheinlichkeit auf eine erneute Ueberfluthung des für längere Zeit vom Meere abgeschlossenen Salzbeckens schliessen lässt. Der Anhydrit bildet durchgängig das Liegende des bunten Sandsteins, nur an einzelnen Punkten befindet sich zwischen beiden Gebirgsschichten noch ein jüngeres Steinsalzlager in wechselnder Mächtigkeit von 40 bis

120 Meter, welches erst nach 15jährigem Bestehen der Stassfurter Bergwerke in Neu-Stassfurt entdeckt wurde. Das jüngere Steinsalz unterscheidet sich durch die grössere Reinheit wesentlich von dem älteren, da dasselbe durchschnittlich 97,5 bis 98 Proc. Chlornatrium enthält und die aus Polyhalit bestehenden, kaum sichtbaren Jahresringe bis zu 30 Centim. von einander entfernt liegen. Bezüglich der Bildung ist anzunehmen, dass während der Ablagerung des jüngeren Steinsalzes das Magdeburg-Halberstädter Becken im Allgemeinen trocken war, und nur in den am tiefsten gelegenen Stellen eine concentrirte Chlornatriumlösung zur Krystallisation gelangte, welche sich am Rande des Beckens durch Auflösen der Polyhalitregion des älteren Steinsalzes bildete. Das locale Auftreten und das vollständige Ausgehen dieses Flötzes auf eine Entfernung von einigen hundert Metern in der Streichlinie liefert den Beweis, dass die verdunstete Chlornatriumlösung nur eine geringe Tiefe gehabt hat und sich nur in den Mulden ansammelte, wo der Anhydrit von geringer Mächtigkeit auftrat; wäre es aus einem tiefen Meerwasser auskrystallisirt, so müsste dasselbe eine weit grössere Ausdehnung besitzen, als bisher nachgewiesen ist. Das jüngere Steinsalzlager wurde bis jetzt in Neu-Stassfurt, im Schacht Achenbach und in Ludwig II. angehauen.

Nach den bisherigen Aufschlüssen im Magdeburg-Halberstädter Becken war mit dieser Periode die Salzablagerung vollendet, die im Allgemeinen noch ebene Mulde füllte sich nunmehr mit buntem Sandstein an, welcher dann später stellenweis von jüngeren Gebirgsschichten überdeckt wurde. In dem Zustande der ursprünglichen Ablagerung finden wir aber gegenwärtig das Salzlager nicht mehr. Eine sattelförmige Erhebung in der Richtung von Südost nach Nordwest, der sogenannten Stassfurt-Egelner Roogensteinsattel, theilte das Becken in 2 Theile, zu beiden Seiten des Sattels traten die Salzschichten zu Tage aus, wurden aber im Laufe der Zeit durch die eindringenden Gewässer so weit gelöst, dass gegenwärtig die oberste Steinsalzpartie erst bei 70 Meter angetroffen wird. Der leicht lösliche Carnallit ist in noch weit grösserer Tiefe fortgewaschen und findet sich als bauwürdiges Lager erst bei 200 Meter. In welchem Umfange das Kalisalzlager nach der Zerstörung des Salzthones und Anhydrits gelöst ist, lässt sich nach den bisherigen Aufschlüssen nicht genau angeben; jedenfalls ist aber die Annahme gerechtfertigt, dass der weitaus grösste Theil des ursprünglich zur Ablagerung gelangten Carnallits gegenwärtig noch in unverändertem Zustande vorhanden ist. Der Lösungs- und Auslaugungsprocess durch das von oben hinzutretende Wasser ist in 2 verschiedenen Weisen erfolgt. War die Einwirkung von kurzer Dauer, so wurde aus dem Carnallit nur Chlormagnesium gelöst, und als Rückstand ergab sich ein Gemenge von Kieserit, Steinsalz und Chlorkalium, das sogenannte Hartsalz. Durch langsame aber beschränkte Einwirkung des Wassers wurde mit dem Fortwaschen des Chlormagnesiums auch der Kieserit durch Aufnahme von Wasser leicht löslich, das Magnesiumsulfat trat mit Chlorkalium in

Wechselwirkung, bildete Kalium-Magnesiumsulfat, welches sich mit dem gleichzeitig entstehenden Chlormagnesium zu Kainit vereinigte. Die erste Art der Zersetzung ist nur an wenigen Punkten in Leopoldshall und Douglashall, wo Hartsalz gefunden wird, vor sich gegangen, während die Kainitbildung wahrscheinlich überall an der Begrenzung der Carnallitregion gegen den Roogensteinsattel und gegen andere Punkte, wo das Wasser hinzutreten konnte, vorhanden sein wird. Der Menge nach tritt der Kainit immerhin gegen den Carnallit bedeutend zurück, aber die chemischen und physikalischen Eigenschaften verleihen demselben einen bedeutend grösseren Werth. Im reinsten Zustande ist er vollkommen weiss und der Formel $K_2SO_4.MgSO_4.MgCl_2.6H_2O$ entsprechend zusammengesetzt; als bergmännisch gewonnenes Produkt, welches im gemahlenen Zustande als werthvolles Düngesalz Absatz findet, ist derselbe stets mit Chlornatrium verwachsen, so dass die durchschnittliche Zusammensetzung aus etwa 24 Proc. Kaliumsulfat, 16,5 Proc. Magnesiumsulfat, 13 Proc. Chlormagnesium, 14 Proc. Wasser, 31 Proc. Chlornatrium und 1,5 Proc. Gyps und Thon besteht. Die meisten Mineralien im Stassfurter Salzlager haben nur ein wissenschaftliches Interesse und kommen selten vor. Als Mineralien von primärer Bildung sind anzusehen: Steinsalz, Anhydrit, Polyhalit, Kieserit, Carnallit, Boracit, ($2Mg_3B_8O_{15}.MgCl_2$) und Douglasit ($K_2FeCl_4.2H_2O$). Von sekundärer Bildung durch Zersetzung der vorstehenden kommen vor: Kainit (vgl. J. 1866. 216; 1868. 281), Sylvin (KCl), Tachhydrit ($CaCl_2.2MgCl_2.12H_2O$), Bischofit ($MgCl_2.6H_2O$), Krugit ($K_2SO_4.MgSO_4.4CaSO_4.2H_2O$), Reichhardtit ($MgSO_4.7H_2O$), Glauberit ($CaSO_4Na_2SO_4$) und Astrakanit ($Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O$). Der Douglasit ist nur in Spuren gefunden und fast vollständig durch Zersetzung des Krystallwassers bei Gegenwart von Magnesia in Eisenoxyd, Chlorkalium, Chlormagnesium, und Wasserstoff übergegangen (vgl. J. 1881. 210).

Die Förderung der Kalisalze vertheilt sich bisher auf 8 Schächte, deren Zahl sich aber in Kurzem um 3 vermehren wird, welche Schächte bereits abgeteuft, zum Theil sogar bald fertig hergestellt sein werden. Von den vorhandenen Schächten besitzt der preussische Fiskus drei, zwei in Stassfurt und einen zwischen Stassfurt und Neu-Stassfurt; ferner der anhaltinische Fiskus zwei Schächte in Leopoldshall. Die Gewerkschaft Neu-Stassfurt fördert bis jetzt nur aus einem Schachte, ein zweiter wird abgeteuft und wahrscheinlich Ende d. J. das Salz erreichen; in Westeregeln besitzt die Aktiengesellschaft „Consolidirte Alkaliwerke“ zwei und endlich die „Mineral-Salts-Produktion and Moorland Reklamation Company“ bei Aschersleben einen noch nicht benutzten Schacht. Sämmtliche Schächte, mit Ausnahme des bereits erwähnten Schachtes Ludwig II., liegen südwestlich vom Egeln-Stassfurter Roogensteinsattel; die Tiefe derselben schwankt zwischen 300 und 400 Meter und sie können beim weiteren Abbau des Salzlagers noch tiefer hergestellt werden. Die Schächte in Neu-Stassfurt, der preussische Schacht Achenbach und der Schmidtmann-Schacht bei Aschersleben sind von 4,5 bis

5,5 Meter lichtem Durchmesser und kreisrund ausgemauert, die übrigen dagegen mit Holzzimmerung versehen. In Aschersleben und im fiskalischen Schachte bei Schönebeck waren beim Abteufen bedeutende Mengen Wasser zu bewältigen, welche selbst durch eine Cementmauerung nicht abgeschlossen werden konnten, so dass man diese Schächte theilweise mit eisernen Tubbings ausgekleidet hat. Der Schacht bei Schönebeck ist noch im Bau begriffen und gegenwärtig etwa 240 Meter tief.

Der Abbau der Kalisalze findet auf mehreren schräg übereinander liegenden Sohlen statt, welche durch Querschläge mit dem Schachte verbunden sind. Von den Querschlägen ausgehend erstrecken sich die Sohlen, welche auf einigen Werken bereits eine Länge von mehreren Kilometern erreicht haben, nach beiden Richtungen in der Streichungslinie. Die Abbauörter werden querschlägig zur Sohle in einer Breite von 9 Meter getrieben, während die Höhe derselben je nach dem Abstande der Sohlen von 8 bis 14 Meter schwankt. Zwischen den Abbauörtern bleibt ein Pfeiler von 6 Meter und zwischen den einzelnen Sohlen eine Schwebe von 6 bis 8 Meter Stärke, welche als Stütze für die darüber befindlichen Gebirgsschichten dienen. Die Länge der Abbauörter richtet sich nach dem Einfallen des Kalisalzlagers, welches in Aschersleben nach den bisherigen Aufschlüssen zu urtheilen, ziemlich horizontal liegt und in Leopoldshall durchschnittlich im Winkel von 12⁰ einfällt. Weiter nach Nordwest wird der Fallwinkel immer grösser, so dass derselbe bereits in Neu-Stassfurt 50 bis 60⁰ beträgt, und in Westeregeln sind die Verwerfungen so gross, dass ein Theil des Carnallitlagers vertikal steht. Die generelle Streichungslinie von Leopoldshall nach Westeregeln läuft etwa nordwestlich. Obgleich bei dem seit 20 Jahren betriebenen Pfeilerbau von dem Carnallit nur 40 Proc. abgebaut werden und somit 60 Proc. in der Grube stehen bleiben, so hat sich doch diese Abbaumethode für die Dauer nicht als genügend zuverlässig erwiesen, da in Leopoldshall die oberen Sohlen bereits zusammengestürzt sind. Der dort in einer Tiefe von 220 bis 270 Meter erfolgte Bruch hat sich auch über Tage durch Einsenkung der Erdschichten bemerkbar gemacht, doch scheint dieses Ereigniss vorläufig keine erheblichen Gefahren für die Existenz des Bergwerkes nach sich zu ziehen. Die grossen Verluste an abbauwürdigen Kalisalzen durch Pfeiler und Schweben, durch welche noch keineswegs eine genügende Widerstandsfähigkeit gesichert wird, hat in neuester Zeit den preussischen Fiskus veranlasst, den Carnallit und Kainit vollständig abzubauen und die entstehenden Hohlräume mit Steinsalz auszufüllen, welches zu diesem Zwecke in dem älteren Steinsalzlager besonders gewonnen wird. Die Förderungskosten des Kalisalzes werden selbstverständlich durch die doppelte Gewinnungsarbeit erheblich theurer, dieselbe gestattet aber eine vollständige Gewinnung der in nationalökonomischer Beziehung werthvollen Naturprodukte. Im Steinsalze bietet der Pfeilerbau mit 22 Meter breiten Abbauörtern und 15 Meter Pfeiler genügend Sicherheit, und es liegt keine Veranlassung vor, denselben zu verlassen.

Die Gewinnung des Salzes geschieht ausschliesslich durch Schiessarbeit. Zum Bohren verwendet man vorzugsweise die Lisbet'sche Bohrmaschine, in Leopoldshall und Westeregeln werden auch Bohrmaschinen mittels comprimirter Luft betrieben. Das Sprengen geschieht mittels Sprengpulver oder einem Gemisch von Natronsalpeter und Kohle; Dynamit ist wegen der zu rapiden Wirkung nicht vortheilhaft anwendbar. Zur Gewinnung von 1 Kubikm. Carnallit werden bei der Einbruchsarbeit etwa 0,8 Kilogrm. und in den Firsten 0,2 Kilogrm. Pulver verbraucht; ein Arbeiter vermag in der 8stündigen Schicht durchschnittlich 100 Centner bei der Einbruchsarbeit und etwa 600 Centner in der First loszuschiessen. Carnallit und Kainit werden in der Grube durch Ausklauben von den werthlosen Beimengungen — Kieserit und Steinsalz — soweit solches möglich ist, getrennt, und gelangen alsdann in Förderwagen von 600 bis 800 Kilogrm. Inhalt zu Tage. Von dem Carnallit, welcher in der Regel im ungemahlenen Zustande an die Chlorkaliumfabriken abgegeben wird, werden 5 Proc. gemahlen, um für die chemische Untersuchung eine sichere Durchschnittsprobe zu bekommen, denn der Preis richtet sich nach dem Gehalte an Chlorkalium. Die vier im Betriebe befindlichen Salzbergwerke liefern sämmtlich Carnallit, dagegen wird Kainit und Steinsalz (aus dem jüngeren Steinsalzlager) gegenwärtig nur von der Gewerkschaft Neu-Stassfurt und von dem preussischen Bergwerke geliefert. Die letzteren Produkte werden auf den Bergwerken gemahlen, wozu Vormühlen (nach dem System der Kaffeemühlen) und französische Mahlsteine benutzt werden. Die Kaffeemühlen liefern ein grobes Mahlprodukt, welches auf den Mahlsteinen bis zur beliebigen Feinheit weiter gemahlen werden kann, durchschnittlich aber in einer Körnung von 0,5 bis 3 Millim. Durchmesser hergestellt wird. In den Mühlenanlagen von Neu-Stassfurt, Stassfurt und Leopoldshall befinden sich zur Zeit im Ganzen 39 Vormühlen und 48 Paar Mahlsteine mit einer Leistungsfähigkeit von täglich etwa 1500 Tonnen Mahlgut. Neu-Stassfurt besitzt ausserdem 4 Vapart'sche Schleudermühlen mit Steinbrechern, welche vorzugsweise zum Zermahlen von Kainit dienen.

Der Salzdebit hat sich, abgesehen von kleinen Schwankungen, von Jahr zu Jahr gesteigert; die jährliche Förderung betrug durchschnittlich in Tonnen:

In dem Zeitraum	Steinsalz	Carnallit u. Kieserit	Kainit	Boracit
von 1861—1865	44 494	29 603	—	2,9
„ 1866—1870	58 937	118 099	11 689	16
„ 1871—1875	64 233	433 859	18 039	17
„ 1876—1880	96 856	643 363	55 773	84

In den letzten Jahren erreichte die Produktion sowohl an Carnallit als auch an Kainit eine aussergewöhnliche Höhe, die tägliche Carnallitförderung ist auf 3500 Tonnen gestiegen, und die Gesammtförderung wird in diesem Jahre voraussichtlich 1 Million Tonnen betragen. — Gegenwärtig werden auf den produktiven Salzbergwerken etwa 3500 Arbeiter beschäftigt. 63 Dampfkessel liefern den Dampf zum Betriebe von 44

Dampfmaschinen, von denen 9 zur Förderung und die übrigen zur Mahlung, Wasserhaltung, Ventilation u. s. w. benutzt werden.

In Stassfurt wurde die erste Chlorkaliumfabrik von A. Frank im Jahre 1861 gegründet (J. 1864. 196; 1881. 223), der sich dann bald darauf eine zweite Anlage von Vorster und Grüneberg (vergl. J. 1865. 283) anschloss. Die Zahl der Fabriken stieg in Folge der für Chlorkalium erzielten hohen Preise sehr rasch, 1864 waren bereits 18 Fabriken vorhanden, wodurch aber eine Ueberproduktion an Chlorkalium herbeigeführt wurde. Nachdem die erste Krisis überwunden war, nahm die Verarbeitung der Salze gleichen Schritt mit der bereits angegebenen Förderung, und bald zählten Stassfurt, Leopoldshall und Umgegend 33 Fabriken, von denen dann mehrere im Laufe der Zeit in andere Hände übergingen, oder unter Bildung von Aktiengesellschaften vereinigt wurden[1]).

Die Chlorkaliumfabrikation (vgl. J. 1866. 210; 1871. 279; 1875. 474) beruht auf der Krystallisation dieses Salzes aus einer heiss gesättigten Carnallitlösung während des Erkaltens, wobei Chlormagnesium in Lösung bleibt.

Die Chlorkaliumfabrikation zerfällt gegenwärtig im Wesentlichen in folgende Operationen: 1) Lösen des Rohsalzes, 2) Verdampfen der Mutterlauge, 3) Lösen des künstlichen Carnallits, 4) Reinigung des auskrystallisirten Chlorkaliums. — Nachdem das in Stücken von verschiedener Grösse angelieferte Rohsalz mittels Steinbrecher oder Mühlen zerkleinert worden ist, gelangt dasselbe durch Elevatoren in hochstehende Lösekessel von etwa 12 Kubikm. Inhalt, in denen sich eine siedendheisse, vorzugsweise Chlormagnesium enthaltende Salzlösung befindet. Bei gleichzeitiger Einströmung von gespanntem Wasserdampfe wird Chlorkalium und Chlormagnesium gelöst, während Steinsalz und Kieserit ungelöst bleiben. Die erhaltene heisse Lösung von 1,32 spec. Gew. lässt

---

1) Gegenwärtig wird die Chlorkaliumfabrikation von folgenden Firmen betrieben:

Consolidirte Alkaliwerke, Akt.-Ges. in Westeregeln,
Ascania, Akt.-Ges. in Leopoldshall,
Beit und Philippi in Stassfurt,
Concordia, Akt.-Ges. in Leopoldshall,
Harburg-Stassfurt, Akt.-Ges. in Stassfurt,
N. F. Loefass in Stassfurt,
Lindemann und Co. in Stassfurt,
Maigatter, Green und Co. in Leopoldshall,
Müller und Allihn in Leopoldshall,
Fr. Müller in Leopoldshall,
F. A. Robert Müller und Co. in Schönebeck,
C. Nette, Faulwasser und Co. in Leopoldshall,
Schachnow und Wolff in Leopoldshall,
Stassfurter Chem. Fabrik, Akt.-Ges. in Stassfurt,
Stein und Kietz in Leopoldshall,
Vereinigte Chem. Fabriken, Akt.-Ges. in Leopoldshall,
Vorster und Grüneberg in Leopoldshall,
Wüstenhagen und Co. in Hecklingen.

man in besonderen Gefässen von den suspendirten Bestandtheilen (Kieserit und Thonschlamm) klären und sie alsdann in eiserne Krystallisirkasten fliessen, in denen bei der in 2 bis 3 Tagen erfolgten Abkühlung ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium auskrystallisirt. In einigen Fabriken wird die heisse Rohsalzlösung mit Wasser verdünnt, wodurch die Ausscheidung des Chlornatriums vermindert und eine Krystallisation von fast reinem Chlorkalium erzielt wird. Um das in der Mutterlauge noch vorhandene Chlorkalium zu gewinnen, wird dieselbe auf eine solche Concentration eingedampft, dass das Chlorkalium in Form von künstlichem Carnallit fast vollständig auskrystallisirt und nur 1 Proc. in Lösung bleibt. Der künstliche Carnallit wird in heissem Wasser gelöst und beim Erkalten eine zweite Krystallisation von Chlorkalium gewonnen. Das von beiden Krystallisationen erhaltene Chlorkalium wird durch Waschen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von Chlormagnesium und zum Theil von Chlornatrium gereinigt, in Calciniröfen oder auf durch Dampf erwärmten Darren getrocknet und dadurch zum Versandt fertig gestellt. Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation und die aus Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium bestehende Waschlauge werden zum Lösen des Rohsalzes verwendet. Von dem im Rohsalze vorhandenen Chlorkalium werden etwa 75 bis 85 Proc. gewonnen, während der Rest als Verlust im Löserückstand, in der Endlauge und in dem beim Klären der Rohsalzlösung sich abscheidenden Schlamm auftritt. Der Gehalt des Absatzschlammes an Chlorkalium ist je nach der Qualität des Rohsalzes sehr verschieden und kann manchmal ganz bedeutend sein, so dass derselbe in einigen Fabriken calcinirt und als Düngesalz mit 18 bis 24 Proc. Chlorkalium in den Handel gebracht wird. Beträgt der Verlust in der Fabrikation 20 Proc., so sind zur Darstellung von 100 Kilogrm. 80procentigem Chlorkalium 625 Kilogrm. 16procentiges Rohsalz erforderlich, welche den Fabrikanten gegenwärtig (einschl. 5 Pfg. Fracht für 100 Kilogrm.) auf 6,56 Mark zu stehen kommen; die Ausgaben für Arbeitslohn betragen etwa 120 Pfg. und für Kohlen etwa 160 Pfg. für 100 Kilogrm. 80procentiges Chlorkalium. Zur täglichen Verarbeitung von 50 Tonnen Rohsalz rechnet man auf einen Inhalt der Krystallisirgefässe von 350 Kubikm.; demnach würden gegenwärtig bei einer täglichen Verarbeitung von 3500 Tonnen ein Gesammtinhalt der Krystallisirgefässe von 24 500 Kubikm. erforderlich sein. — Zur Salpeterfabrikation findet meistens 80-procentiges Chlorkalium Verwendung, während zur Darstellung von Potasche ein reines, möglichst chlornatriumfreies Produkt erforderlich ist. Auch bietet sich in der Landwirthschaft, neben dem von den Bergwerken gelieferten Kainit und den in der Fabrikation gewonnenen Düngesalzen, ein nicht unbedeutendes Absatzgebiet für Chlorkalium dar, welches voraussichtlich noch einer erheblichen Ausdehnung fähig ist. Als Nebenprodukt in der Chlorkaliumfabrikation werden aus dem Löserückstand Kieserit und Glaubersalz gewonnen. Die Gewinnung des ersteren geschieht in der einfachsten Weise, indem man das im Löserückstand vor-

handene Chlornatrium löst, wobei der schwerlösliche Kieserit zerfällt und sich als feiner Schlamm abscheidet, welch' letzterer durch Aufnahme von Wasser nach einigen Stunden erhärtet, und in geformten 25 Kilogrm. schweren Blöcken in den Handel kommt. Aus einem Theil des Kieserits wird an Ort und Stelle durch Lösen und Krystallisiren reines Bittersalz dargestellt. Die Glaubersalzfabrikation (vgl. J. 1865. 289; 1868. 280; 1875. 392), welche nur im Winter betrieben wird, beruht auf der in wässeriger Lösung bei einer unter 0° liegenden Temperatur eintretenden wechselseitigen Umsetzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat, zu welchem Zwecke der Gesammtrückstand in Wasser gelöst, die gewonnene concentrirte Lauge nach erfolgter Klärung in hochstehenden, flachen, aus Holz hergestellten Kühlschiffen der Winterkälte ausgesetzt wird. Die Krystallisation ist bei mässiger Kälte in einer Nacht beendet. Die Kühlschiffe nehmen zur Zeit eine Oberfläche von etwa 10 000 Quadratmeter ein, und reichen zu einer Verarbeitung des Löserückstandes von etwa 150 000 Tonnen Carnallit in einem Winter bei mässiger Kälte aus.

Als Mitte der 60er Jahre im anhaltinischen Bergwerke der Kainit aufgefunden wurde, hegte man anfangs die Hoffnung, den in diesem Mineral vorhandenen hohen Gehalt an Kaliumsulfat fabrikatorisch zu gewinnen. Das Ergebniss der in dieser Richtung angestellten Versuche war jedoch unter Berücksichtigung des damaligen hohen Preises des Kainits kein zufriedenstellendes und erst die weiteren Aufschlüsse des Kainits in Neu-Stassfurt, Stassfurt und Achenbach, welche für dieses Naturprodukt eine bedeutende Preisermässigung für fabrikatorische Zwecke herbeiführten, gaben die Veranlassung zu einer Wiederaufnahme der Kainitverarbeitungsfrage, welch' letztere ausserdem noch durch den derzeitig beschränkten Absatz an Carnallit unterstützt wurde. In dem Zeitraume von 1878 bis 1880 wurden 16 Verfahren zur Darstellung von Kalium-Magnesiumsulfat patentirt, von denen jedoch nur 3 in grösserem Maassstabe zur Ausführung gekommen sind. Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall arbeiten nach dem Verfahren von Borsche und Brünjes (J. 1880. 362), die Stassfurter Chemische Fabrik Aktien-Gesellschaft nach dem von Dupré und Hake (vergl. J. 1879. 374) und das Salzbergwerk Neu-Stassfurt nach dem Patente von H. Precht (J. 1880. 362; 1881. 212). Das gewonnene Produkt, Kalium-Magnesiumsulfat mit 50 Proc. Kaliumsulfat und 3 Proc. Chlor, hat sowohl in der Landwirthschaft als auch in der Industrie (Potaschefabrikation und dergleichen) ein gutes Absatzgebiet zu verhältnissmässig hohen Preisen gefunden, und daher dürfte die vielfach angestrebte weitere Verarbeitung dieses Doppelsalzes auf reines Kaliumsulfat vorläufig nicht zur Ausführung gelangen. — Die Verwerthung der in grossen Mengen auftretenden Chlormagnesiumlaugen bildet noch immer eine ungelöste Aufgabe. Einen kleinen Theil dampft man ein und bringt das geschmolzene Chlormagnesium in den Handel, aus einem grösseren Theile dagegen werden vor dem Abfluss der Laugen in die Bode die in denselben vorhandenen 0,2 Proc. Brom gewonnen. Die Bromdestillation

(vergl. J. 1871. 292) geschieht aus der heissen Chlormagnesiumlösung mittels Schwefelsäure und Braunstein in Sandsteingefässen, oder nach einem neuen patentirten Verfahren der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall in continuirlicher Weise durch Einleiten von Chlor (vgl. J. 1880. 328). Zur Zeit wird etwa ein Drittel der abfliessenden Endlauge zur Darstellung von Brom benutzt, und aus derselben jährlich etwa 300 Tonnen gewonnen.

Bei der Extraktion von Schönit aus Kainit ist nach H. Grüneberg in Köln (D. R. P. Nr. 18 947) zu berücksichtigen, dass eine gesättigte Kochsalzlösung bei 80 bis 100° nahezu die Hälfte ihres Gewichtes an Schönit aus dem Kainit löst. Aus dieser Lösung krystallisirt der Schönit beim Erkalten fast vollständig heraus. Die Mutterlauge davon kann, wenn sie nicht zu reich an Chlormagnesium ist, wieder zur Extraction verwendet werden. Es genügt eine 3malige Auslaugung, oder man laugt in ununterbrochener Weise aus und zwar befindet sich das Chlormagnesium wesentlich in der ersten Extractionslauge, welche in den Chlorkaliumbetrieb geht, oder man gewinnt das beim Eindampfen durch Umsetzung entstandene Chlorkalium direkt.

Trennung des Chlornatriums von Schönit. Bei der Verarbeitung des Kainits nach dem früher (J. 1880. 362) angegebenen Verfahren erhält man als erste Krystallisation Salze, welche aus 70 bis 80 Proc. Kaliummagnesiumsulfat und 20 bis 30 Proc. Chlornatrium bestehen. Da sich diese Salze durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen lassen, so wird das Salzgemenge nach G. Borsche und J. Brünjes in Leopoldshall (D. R. P. Nr. 17 795) mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge bei 30 bis 50° behandelt, wobei sich alles Chlornatrium mit einer äquivalenten Menge Magnesiumsulfat des Schönits in schwefelsaures Natrium und Chlormagnesium umsetzt. Diese Salze gehen in Lösung und ein an Kaliumsulfat reicheres Kaliummagnesiumsulfat bleibt zurück.

Zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Schönit wird nach E. Meyer in Berlin (D. R. P. Nr. 18 924) die Trennung der beiden Salze dadurch bewirkt, dass eine heiss gesättigte, wässerige Lösung von Schönit mit einem Ueberschusse von Schönitsalz kurze Zeit gekocht wird, wobei sich zum Theil Kaliumsulfat ausscheidet, während die entsprechende Menge Magnesiumsulfat in Lösung geht. Das ungelöste Salzgemisch wird auf's Neue mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge Wasser und mit Schönit gekocht, wobei der letztere namentlich durch Einwirkung des bereits gebildeten Kaliumsulfates sich noch weiter zersetzt, so dass schliesslich nach wiederholter Behandlung mit reinem, zur Auflösung nicht ausreichendem Wasser bei Temperaturen von 80 bis 100° reines Kaliumsulfat zurück bleibt. Die hierbei durch diese mehrfachen Behandlungen entstehenden Laugen, welche jedesmal nahe der Siedehitze von dem Salzgemische getrennt werden, finden dadurch weitere Verwendung, dass sie mit neuen, im Ueberschusse vorhandenen Schönitmengen weiter erhitzt werden, bis sie sich so stark mit Magnesium-

sulfat anreichern, dass dessen Trennung auf anderem Wege nothwendig wird. Die Laugen werden zu einem Volumengewichte von 1,32 bis 1,33 eingedampft, um beim Erkalten Schönitkrystalle abzuscheiden. Die Mutterlauge hiervon wird wieder bis zu derselben Concentration eingedampft und gibt nochmals eine Krystallisation von Schönit. Die Krystallbildung wird zuletzt ganz unbedeutend und man erhält dann beim nächsten Eindampfen eine Krystallisation von Bittersalznadeln, die man am vortheilhaftesten schon bei 25 bis 30° von der Mutterlauge trennt, weil bei weiterem Erkalten noch geringe Mengen von Schönit sich ausscheiden, welche nachher leicht von dem gleichzeitig auskrystallisirenden Bittersalze durch Umkrystallisiren getrennt oder beliebig anderweitig verarbeitet werden können. Im Fabrikbetriebe werden entweder mehrere von direktem Feuer geheizte Pfannen verwendet, deren erste eine heisse reine Kaliumsulfatlösung enthält, während in der letzten die mit Bittersalz angereicherte Lauge sich befindet, welche von dort in die Krystallisationsgefässe abgelassen wird. Die Salzgemische werden hierbei aus der Pfanne mit stärkerer Lauge herausgekrückt und in die nächstfolgende Pfanne mit schwächerer Lauge übergeschöpft, bis sie schliesslich in die Pfanne mit reinem Kaliumsulfat gelangen, oder man wendet Gefässe mit Rührvorrichtung und Dampfheizung an und befördert umgekehrt die schwächeren heissen Laugen auf die Salzgemische, welche noch unzersetzten Schönit enthalten, derartig, dass abwechselnd jedes der Zersetzungsgefässe schliesslich reines Kaliumsulfat liefert. Oder man wendet ein System von systematisch verbundenen Shank'schen Kästen an, welche mit Dampf erhitzt und mit Schönit gefüllt werden, während eine heisse Kaliumsulfatlösung in ein und derselben Richtung die Salzgemische durchfliesst und zerlegt.

Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze mittels Amylalkohol. Nach F. Wibel in Hamburg (D. R. P. Nr. 18 226) wird das Rohsalz oder der Abdampfrückstand der zur Abscheidung der unlöslichen und schwer löslichen Theile hergestellten Lösung mit Amylalkohol behandelt, welcher Chlormagnesium und Chlorcalcium löst. Aus dem wesentlich aus Chlorkalium und Chlornatrium bestehenden Rückstande wird ersteres durch unzureichende Lösung ausgezogen. Der Amylalkohollösung werden die Salze durch Behandeln mit Wasser entzogen und in bekannter Weise weiter verarbeitet. Der sich oberhalb der Salzlösung abscheidende Amylalkohol wird abgezogen und von neuem verwendet. — Wibel behauptet, man könne sich gegen die Belästigung durch Amylalkoholdämpfe leicht schützen.

Nach Th. Korndorff in Leopoldshall (D. R. P. Nr. 18 845) wird bei der Gewinnung von Chlorkalium durch Verwendung von Chlorcalcium bezieh. Chlorcalcium haltigen Laugen beim Auflösen der Carnallitrohsalze statt des reinen Wassers oder der Kali haltigen Chlormagnesiumlaugen verhindert, dass Magnesiumsulfat in Lösung geht. Die Laugen geben daher ein reineres Chlorkalium bei der Krystallisation.

Aufarbeitung der bei der Chlorkaliumfabrikation us Carnallitrohsalz erhaltenen Mutterlauge von der rsten Krystallisation. Nach The Mineral-Salts-Pro-luktion und Moor-Lands-Reklamation-Company, Li-ited in London (D. R. P. Nr. 19 256) wird aus der Lauge, welche ach der ersten Krystallisation von Chlorkalium aus der Rohsalzlösung leibt, nach Entfernung des gelösten Eisenoxyds durch Fällung mit ohlensaurem Kalk das Magnesiumsulfat durch Umsetzung mit Chlor-alcium beseitigt. Auf diese Weise soll eine Verunreinigung der Koch-alzkrystallisation und ein Verlust an Chlorkalium durch Bildung von Doppelsalzen beim Eindampfen vermieden werden.

Zur Darstellung von Kaliumcarbonat aus Chlor-kalium durch Bildung von Zinkkaliumcarbonat und Zerlegung desselben mit Wasser wird nach B. Wittgen in Neu-Stassfurt und E. Cuno in Stassfurt (D. R. P. Nr. 19 197) concen-trirte Chlorkaliumlösung mit Zinkoxyd, Zinkhydrat oder Zinkcarbonat versetzt und in geschlossenen Gefässen mit Kohlensäure behandelt. Es fällt ein Kalium-Zinkdoppelcarbonat aus, während Chlorzink in Lösung geht:

$$8KCl + 10ZnO + 11CO_2 + 8H_2O = 4K_2O.6ZnO.11CO_2.8H_2O + 4ZnCl_2$$

bez. $4KCl + 10ZnO + 11CO_2 + 8HO = 4KO,6ZnO,11CO_2.8HO + 4ZnCl.$

Jenes wird durch heisses Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, worauf man die Kaliumcarbonatlösung eindampft. Die Chlorzinklösung enthält noch Chlorkalium und Zink als Bicarbonat gelöst. Beim Eindampfen scheidet sich Zinkcarbonat und dann Kalium-Zinkchlorid K_2ZnCl_4 aus, welches durch Lösen und Krystallisiren in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Herstellung von schwefelsaurem Natrium und Ka-lium. Nach J. Hargreaves und Th. Robinson in Widnes, Eng-land (*D. R. P. Nr. 17 409), wird, um bei der Herstellung von Sul-faten durch Einwirkung von Schwefligsäure, Luft und Wasserdampf auf die Chloride von Kalium und Natrium (vgl. J. 1879. 308) eine grössere Menge Schwefelsäure aus der durch die Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies gewonnenen Schwefligsäure zu erhalten und um Staub, welcher von dem brennenden Schwefelkies mit fortgerissen wurde, zu entfernen, die Schwefligsäure durch geröstete, Kupfer haltige Eisenkiese filtrirt. Diese sind über den Kiesröstofen *A* (Fig. 59 S. 316) auf in ver-schiedener Weise eingerichteten, durchlöcherten Gewölben *c* in mehr oder weniger dicker Schicht *e* ausgebreitet. Die hindurch geleitete Schweflig-säure geht durch Kanal *n* zur Zersetzungskammer[1]).

Die bei der Verbrennung der Schwefelkiese oder des Schwefels und der Bildung der Alkalisulfate erzeugte Wärme ist, wenn Ausstrah-lung möglichst vermieden wird, grösser als die Wärme, welche erforder-lich ist, um den Inhalt der Verwandlungskammern auf der nöthigen Temperatur zu erhalten, so dass Brennmaterial nur nöthig ist, um die

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *508.

frisch aufgegebenen Chloride auf die zum Beginn des chemischen Processes nöthige Temperatur zu erwärmen. Während der Verwandlung der Chloride in Sulfate ist es daher manchmal nöthig, die Stoffe abzukühlen, um nicht den Temperaturgrad zu erreichen, bei welchem die Chloride schmelzen. Die Abkühlung wird dadurch erreicht, dass man kalte Luft in die Zersetzungskammern eintreten lässt, wobei es jedoch manchmal vorkommt, dass durch irrthümliches Beurtheilen diese Abkühlung zu weit getrieben wird, so dass der Process zu langsam stattfindet. Es ist dann nöthig, den Inhalt der Kammern wieder leicht zu erwärmen, was aber bei dem grossen Durchmesser der Zersetzungskammern sehr schwierig ist, da die Wärmeleitungsflächen im Vergleich zu der Masse des Inhaltes klein sind; ferner ist es schwierig, Wärme in die Mitte der Masse oder in die von den Wänden der Kammer entfernten Theile zu leiten. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden und schnell, billig und gleichmässig die Temperatur der Masse zu erhöhen, erhitzt man die in dem erwähnten Apparat herumziehenden Gase an oder nahe dem Punkte, wo sie von einer Kammer *B* (Fig. 60) in die andere Kammer *A* eintreten, deren Inhalt erhitzt werden soll. Hierzu dient ein

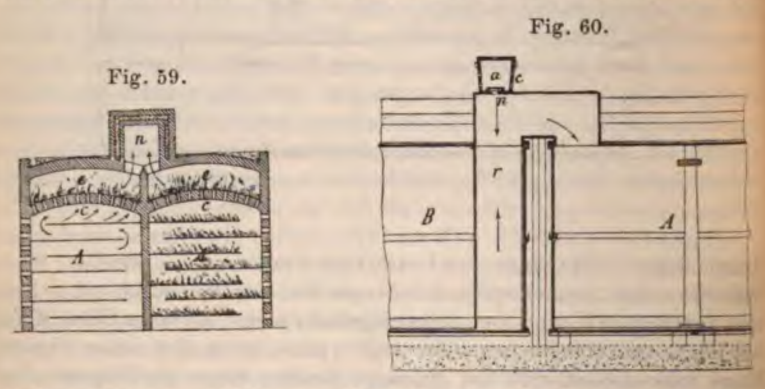


Fig. 59. Fig. 60.

tragbarer Ofen *a*, welcher so gebaut ist, dass die Luft an dem oberen Theil und den Seiten der Brennstoffmasse bei *c* eintritt, während die Verbrennungsprodukte nahe am Boden desselben bei *n* austreten. Damit diese heissen Verbrennungsgase nicht auf einen Theil der in den Zersetzungskammern enthaltenen Salze zu stark einwirken, sich aber doch mit den Säuregasen gut vermischen, treten sie in das Rohr *r* ein, durch welches die Gase auf ihrem Wege zu der zu heizenden Kammer hindurchgehen und zwar der Richtung der Gase entgegengesetzt. Asche oder geschmolzene Schlackentheile, welche in dem tragbaren Ofen erzeugt werden, fallen in das genannte Rohr, auf dessen Boden sie liegen bleiben, bis sie bei der Entleerung der davor liegenden Kammer entfernt werden.

Um den Wärmeverlust durch Ausstrahlung möglichst zu verringern, setzt man den Trockenapparat für die Chloride, welche in Sulfate ver-

wandelt werden sollen, über und zwischen 2 Reihen von Zersetzungskammern *A* (Fig. 61 und 62) oberhalb des Kanales für die Chlorwasserstoffsäure. Ein endloses Band und das Paternosterwerk *p* heben die Chloride zum Mischapparate *m*, von wo sie auf das endlose Band *v* fallen, welches über dem Kanal *k* für Chlorwasserstoffsäure durch einen Ofen hindurch geht, der durch Feuergase geheizt wird. Ein Apparat *w* saugt die Gase aus den Cylindern ab. — Um Zersetzungskammern von grossem

Fig. 61.

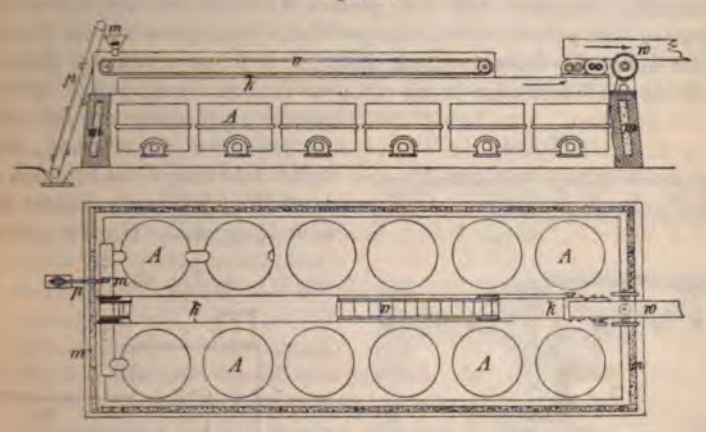


Fig. 62.

Durchmesser leicht bauen und aufstellen zu können, werden solche Kammern aus Segmenten zusammengesetzt, welche durch schwalbenschwanzförmige Keile zusammengehalten werden. An jeden dieser Kreisabschnitte sind Ränder gegossen, welche einen den Keilen entsprechenden Raum umschliessen und auf einander passen, wenn die Segmente zusammen an ihrem Platz stehen, so dass die Keile eingetrieben werden können und die Segmente zusammenhalten. Die Keillöcher sind aussen enger als innen, die Keile selbst aber hinten dicker als vorn, so dass sie gerade nur in die Keillöcher hineingehen, jedoch, wenn sie vollständig in richtiger Weise eingetrieben sind, einen hinreichenden Raum für Dichtung der Seiten lassen, daher die Verdichtung luftdicht schliessend gemacht werden und hierdurch der Eintritt der Luft vermieden werden kann. Werden Sulfate von grosser Reinheit und frei von Eisen verlangt, so bedeckt man die Seiten der Zersetzungskammer und Roste mit einer Schicht von kohlensaurem Natrium oder Kalium, welches man in aufgelöstem Zustande aufträgt und trocknen lässt.

Wenn die Zersetzungskammern im Durchmesser grösser gemacht werden, so wird weniger Brennmaterial gebraucht, um die zu erwärmenden Stoffe auf dem erforderlichen Wärmegrad zu halten, und die Erzeu-

gung der schwefelsauren Salze mit grösserer Billigkeit und Regelmässigkeit geführt werden, auf der anderen Seite aber die Fortbringung des fertigen Salzes mehr Arbeit machen in Folge der grösseren Entfernung, auf welche es befördert werden muss, um es aus der Zersetzungskammer herausschaffen zu können. Um diese Nachtheile zu vermindern, hat man Zugänge gemacht bis an die Entleerungsöffnungen und Thüren durch die die Kammern umschliessenden Mauern, so dass die Arbeiter bis dicht an den abzufahrenden Stoff herankommen können, ohne in die Kammern einzutreten. Um ferner die Entleerung der Zersetzungskammern *A* zu erleichtern, werden dieselben im Boden mit einer oder mehr Oeffnungen versehen und passende Entleerungshälse *e* (Fig. 63 u. 64) angebracht, um die Sulfate in einen gewölbten Gang *Z* oder einen anderen passenden Raum unter dem Boden der erwähnten Zersetzungskammern fallen zu lassen. Diese an den Böden der Kammern befestigten Entleerungshälse sind oben und unten mit Deckeln geschlossen, damit keine Luft in die Kammern dringt, während der Apparat in Arbeit ist. Um den Wärmeverlust durch Ableitung von der Innenseite der Kammern zu verhindern, füllt man den Raum zwischen den Deckeln mit schwefelsaurem Natron oder einem anderen schlechten Wärmeleiter. Der untere Deckel wird luftdicht mit dem Hals verbunden durch ein Gemisch von gewöhnlichem Salz mit Mörtel und wird durch Schrauben, welche durch Ohren am Entleerungshals gehen, in seiner Lage gehalten. Das Sulfat wird in auf Schienen laufende Wagen gestürzt, oder mittels Band ohne Ende bezieh. mittels Schnecke abgeführt. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten werden die Umfassungsmauern der Zersetzungskammern ihrer ganzen Länge nach mit Hohlräumen *m* (vgl. Fig. 62) versehen, welche durch mit Wasser gemischten Gyps gefüllt werden (vgl. S. 328).

Fig. 63.

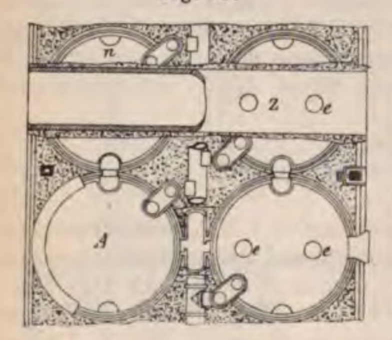
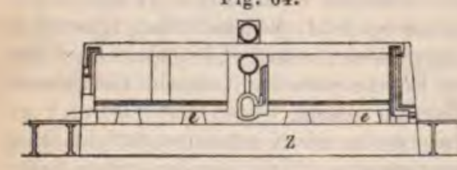


Fig. 64.



Zur Herstellung von kohlensaurem Kalium will J. B. Closson in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 1721) schwefelsaures Kalium mit einer Lösung von Calciumsaccharat behandeln und die nach Trennung des abgeschiedenen Gypses erhaltene Lösung von Kaliumsaccharat durch Einleiten von Kohlensäure in Zucker und sich ausscheidende Kaliumbicarbonat zerlegen.

Die Herstellung von kohlensaurem Kalium nach

ugel (J. 1881. 228) wird von W. Weldon[1]) günstig besprochen.

Auf den Feldspath, $Al_2K_2Si_6O_{16}$, als Kaliquelle macht Spiller[2]) aufmerksam. Bei der Behandlung von Orthoklas mit chwefelsäure und Flussspath oder Kryolith entweicht Fluorsilicium, elches mit Wasser entsprechend verwerthbaren Kieselfluorwasserstoff efert, während schwefelsaures Kalium und Aluminiumsulfat zurückeiben. — Wenn Spiller schliesslich meint, die Stassfurter Kalisalze urch englischen Orthoklos verdrängen zu können, so übersieht er anheinend, dass seine Vorschläge nicht neu sind (vergl. J. 1857. 123; 858. 150; 1864. 198; 1865. 291; 1867. 236; 1877. 378).

Potasche aus Bambusrohr. Aus der Asche von Bambushrschösslingen in Brittisch-Burmah hergestellte Potasche hatte nach . Romanis[3]) folgende Zusammensetzung:

Kali (K_2O)	32,54
Natron (Na_2O)	0,98
Chlorkalium	18,72
Kieselsäure	16,95
Kohlensäure	8,07
Schwefelsäure	2,71
Eisenoxyd, Thonerde	1,10
Wasser	19,43
	100,50

Um aus den bei der Entphosphorung des Roheisens erhaltenen chlacken oder aus Phosphoriten und dergleichen Mineralien hosphorsaure Alkalien zu erhalten, werden nach Drevernann in Dortmund (*D. R. P. Nr. 17 168) die gepulverten Schlacken nter Luftabschluss in 10procentiger Salzsäure gelöst. Soll die Lösung offenen Gefässen stattfinden, so wird das Schlackenpulver mit so viel isenfeilspänen versetzt, dass das aus den Schlacken und dem zugesetzten isen gelöste Eisenchlorür, in Form von Eisenoxyd berechnet, bei der usfällung der ebenfalls gelösten Phosphorsäure als normales Eisenoxydhosphat noch überschüssiges Eisen in Lösung zurücklässt. Durch Vorersuche ist das Gewichtsverhältniss der in Arbeit genommenen Schlacken ebst den etwa zugesetzten Eisengranalien zu dem der verdünnten Salzäure so gewählt, dass möglichst wenig Säure ungesättigt bleibt, andererseits aber auch kein gallertartiges Calciumsilicat oder Eisenphosphat wieder ausgeschieden wird. Die Lösung erfolgt beim ununterbrochenen Umrühren rasch unter Erwärmung auf 80 bis 90°. Sobald die Gasentwickelung nachlässt, wird sofort mittels Filterpressen filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Die Lösung des Phosphoritpulvers wird durch Einleiten von Dampf unterstützt. Es wird nun erforderlichen Falles so viel Eisenlösung zugesetzt, dass sämmtliche

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 43.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 128.
3) Chemic. News 45 S. 158.

Phosphorsäure als normales Eisenphosphat ausgefällt werden kann. Nun wird Kalkmilch zugesetzt und atmosphärische Luft durch die Flüssigkeit geblasen, bis die Phosphorsäure als Eisenoxydphosphat ausgefällt ist, welches dann abfiltrirt und ausgewaschen wird. Das Filtrat wird weiter unter Eintreiben fein vertheilter atmosphärischer Luft und gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf bis zur vollständigen Ausfällung allen gelösten Eisens als Eisenoxyd, bezieh. bis zur neutralen Reaction mit Kalkmilch versetzt, worauf jenes durch Filtration und Auswaschen abgeschieden wird. Mit diesem erhaltenen dritten Filtrat wird dieselbe Behandlung wie beim zweiten bis zur vollständigen Ausscheidung braunschwarzen, flockigen Manganhyperoxydkalkes bezieh. allen gelösten Mangans bei schwach alkalischer Reaction fortgesetzt, dieses abermals filtrirt und ausgewaschen. Das so erhaltene Eisenphosphat wird nun mit einer Lösung von Alkalisulfiden unter 5 bis 6 Atm. Dampfdruck unter kräftigem Rühren behandelt, so dass Schwefeleisen und Alkaliphosphate gebildet werden. Die Lösung wird abfiltrirt und durch Abdampfen das phosphorsaure Alkali gewonnen. — Das nach dem Ausfällen des Eisens und Mangans erzielte, vorwiegend Chlorcalcium enthaltende Filtrat wird durch Abdampfen concentrirt, bis sich Calciumsilicat ausscheidet, dann heiss mit schwefelsaurem Magnesium zersetzt. Die von dem ausgeschiedenen Calciumsilicat und Gyps getrennte Chlormagnesiumlösung wird eingedampft und das beim Erkalten erstarrte Salz im Schachtofen mit verschliessbarer Gicht und Generatorgasfeuerung geglüht. Die geglühte Magnesia wird durch zwei geneigte Schächte entleert, die Salzsäure haltigen Dämpfe werden entsprechenden Absorptionsthürmen zugeführt. Ist die ausgezogene Magnesia noch so chlorhaltig, dass sie nicht als feuerfestes Material verwendungsfähig ist, so wird sie mit einer entsprechenden Menge Kalkhydrat oder gebranntem Dolomit auf einer Nassmühle vermahlen und die Magnesia durch Auswaschen von dem gebildeten Chlorcalcium getrennt. — Ob diese Verarbeitung der Abfalllaugen vortheilhaft ist, bleibt abzuwarten (vgl. S. 35).

Zur Bestimmung des Kaliums wird nach L. de Koninck[1]) das gefällte Kaliumplatinchlorid in heissem Wasser gelöst und mit Magnesium versetzt. In der vom ausgeschiedenen Platin und Magnesiumhydrat abfiltrirten Lösung wird nun das Chlor mit salpetersaurem Silber und Kaliumchromat als Indicator titrirt (vgl. J. 1881. 229).

Zur Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen u. dgl. dampft man nach C. Richardson[2]) die Probe mit Salpetersäure mehrmals ein, dann einigemale mit überschüssiger Oxalsäure, glüht schwach, löst die gebildeten Carbonate in Wasser, wobei Calciumcarbonat, Eisenoxyd u. dgl. zurückbleiben, versetzt die Lösung mit Baryt, trocknet ein, zieht mit Wasser aus, verdunstet mit Ammoniumcarbonat und zieht abermals mit Wasser aus. Die so erhaltenen reinen Alkalicarbonate

1) Chemic. News 44 S. 144.
2) Americ. Chem. Journ. 3 S. 422.

werden in Chloride übergeführt und in bekannter Weise Kali und Natron durch indirekte Analyse bestimmt.

Sodafabrikation.

a) Ammoniaksoda.

Die Société anonyme des Produits chimiques le Sud-ouest in Paris (*D. R. P. Nr. 18 709) bringt zur Herstellung von Soda mittels Ammoniak die gesättigte Lösung von Chlornatrium in eine Batterie von horizontalen Röhren *C* (Fig. 65), welche dünn genug sind, um eine schnelle Abkühlung herbeiführen zu können, und die eine mit Rührflügeln versehene drehbare, hohle, durchlöcherte Achse *c* haben zum Einführen von Gasen in die Flüssigkeit. Man leitet nun

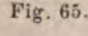
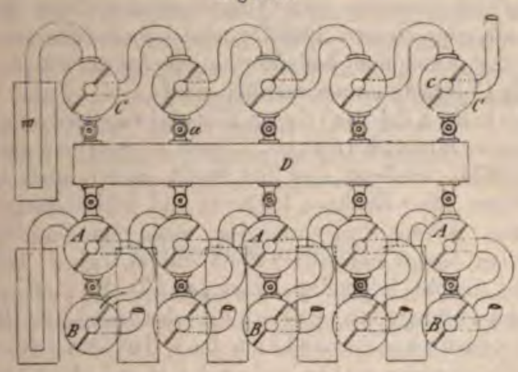


Fig. 65.



der Reihe nach durch die zu $^2/_3$ gefüllten Cylinder einen Strom von Ammoniak, bis der durchschnittliche Gehalt des Inhaltes sämmtlicher Cylinder auf 10 Proc. Ammoniak gebracht ist. Die ersten Cylinder sind hierbei mit Ammoniak gesättigt, während die folgenden Cylinder einen mehr und mehr zurückgehenden Ammoniakgehalt besitzen. Hierauf leitet man in demselben Sinne durch die Batterie der Cylinder unreine, aus dem Kalkofen stammende Kohlensäure, bis der Punkt der einfachen Carbonisation etwas überschritten ist, d. h. bis man bereits eine kleine Bildung von Sesquicarbonat voraussetzen kann. Diese Carbonisation vollzieht sich ohne Druck, so dass ein einfacher Wasserverschluss *w* mit einer Wassersäule von 1 Meter genügt, um Verluste an Kohlensäure zu vermeiden. Das Flüssigkeitsgemisch gelangt dann durch Entleerungsrohre *a* in den Sammelraum *D*, um durch Zusammenführen der verschiedenen Cylinderinhalte gleichmässig starke Lösungen zu erzielen. Die Lauge gelangt endlich in eine Reihe von Batterien aus je zwei über einander stehenden Cylindern *A* und *B*, in denen sie mit reiner, von der Calcination des Natriumbicarbonates herrührender Kohlensäure behan-

delt wird. Man füllt zu diesem Zweck die oberen Cylinder *A*, welche einen Wasserverschluss von 0,5 Meter Höhe haben, zu $^3/_4$ mit dem Flüssigkeitsgemisch, lässt die Kohlensäure in die leer gelassenen Cylinder *B* eintreten, damit sie in die Cylinder *A* aufsteigt, wo sie so lange absorbirt wird, bis die Flüssigkeiten nur noch Sesquicarbonat nebst etwas Bicarbonat enthalten. Sie werden dann in die Cylinder *B* abgelassen, um dort mit reiner Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt zu werden, während sich die nicht absorbirte Kohlensäure unter mässigem Druck im Cylinder *A* sammelt, um entsprechend weiter verwendet zu werden (vgl. J. 1881. 259).

Combinirtes Verfahren der Leblanc- und der Ammoniak-Sodafabrikation. M. Schaffner und W. Helbig in Aussig (D. R. P. Nr. 19216) machen den Vorschlag, die nach dem Leblanc'schen Verfahren erhaltenen Sodarückstände mit Chlormagnesium zu behandeln (vgl. J. 1879. 273). Die hierbei gebildete Magnesia, sowie die aus dem überschüssigen Chlormagnesium durch Zusatz von gebranntem Kalk oder Dolomit gefällte wird verwendet, um aus den Salmiaklaugen der Ammoniak-Sodafabrikation Ammoniak zu entwickeln, wobei wieder Chlormagnesium erhalten wird.

Calcinirung des bei der Ammoniak-Sodafabrikation gewonnenen Bicarbonates. Nach E. Solvay in Brüssel (D. R. P. Nr. 16131) schliesst das Bicarbonat immer noch etwas Wasser ein, wird daher beim Erhitzen breiartig und bildet lästige Ansätze in den Apparaten. Dieses wird vermieden, wenn man dem Bicarbonat zuvor eine gewisse Menge calcinirter Soda zusetzt (vgl. J. 1881. 263).

Solvay macht folgenden Vorschlag (D. R. P. Nr. 16229) zur Nutzbarmachung natürlicher basischer Phosphate durch Anwendung derselben bei der Fabrikation von Soda und Potasche mittels des Ammoniakprocesses. Das rohe Phosphat wird gepulvert, zur Entfernung des leichteren kohlensauren Kalkes geschlämmt, worauf man das so angereicherte Phosphat brennt. Es lässt sich nun unmittelbar zur Regeneration des Ammoniaks aus dem Chlorammonium verwenden, oder es wird vorher nochmals geschlämmt, um den an den Körnern des Phosphates nicht festhaltenden leichten Kalk zu entfernen, und dann erst zu besagtem Zweck benutzt. Man könnte sich auch des ungebrannten Phosphates bedienen; nur würde dann Ammoniumcarbonat statt Ammoniak erzeugt werden. In dem einen wie dem anderen Falle wird der grösste Theil des freien Kalkes bezieh. kohlensauren Kalkes in Chlorcalcium umgesetzt, welches sich durch Wasser leicht von dem unverändert gebliebenen und unlöslichen dreibasischen Kalkphosphat trennen lässt. Auf diese Weise wird ein nur noch wenig überschüssigen Kalk enthaltendes verkäufliches Produkt gewonnen. Zum Brennen des rohen pulverisirten Phosphates lassen sich zwei verschiedene Verfahrungsweisen anwenden. Entweder wird das Material in einem passenden Apparat mit einem Bindemittel — z. B. Thon, Magnesia oder Theer — zu einem Teig zusammen ge-

knetet und in Klumpen geformt, welche man alsdann in einem Kalkofen ganz in der Weise wie Kalk brennt; oder es wird ein pulverförmiges Brennmaterial mit dem gepulverten Phosphat vermischt und darauf in einem geeigneten Apparat durch die Entzündung des ersteren gebrannt. In beiden Fällen kann man die erzeugte Kohlensäure auffangen, um sie bei der Sodafabrikation zu verwerthen. Um bei der Regeneration des Ammoniaks mittels des in dem Phosphat enthaltenen Kalkes die möglichst vollständige Ueberführung des letzteren in Chlorcalcium zu bewirken, muss das betreffende Verfahren in besonderer Weise geleitet werden. Gewöhnlich setzt man bei der Regeneration des Ammoniaks dem in Lösung befindlichen Chlorammonium Kalk in erheblichem Ueberschuss zu, um mit Sicherheit eine vollständige Zersetzung des Chlorammoniums herbeizuführen und jeden Verlust an dem zu regenerirenden werthvollen Produkt zu vermeiden. Dieses Verfahren ist verwerflich, wenn man den Kalk durch das gebrannte, kalkreiche Phosphat ersetzt; denn es würde aus demselben ein Phosphat mit einem bedeutenden Ueberschuss von Kalk hervorgehen, welches demnach einen geringeren Werth haben würde als das reinere Phosphat. Um diesem Uebelstande zu begegnen, lässt man das Phosphat durch eine Chlorammoniumlösung von zunehmender Stärke hindurchgehen oder aber die Lösung durch das Phosphat hindurchfliessen, dessen Kalküberschuss in der Richtung des Flüssigkeitsstromes immer bedeutender wird.

β) *Leblancsoda und Sulfat.*

Untersuchungsmethoden für Sodafabriken. G. Lunge[1]) gibt Nachträge zu seinen früheren Mittheilungen (vgl. J. 1881. 234). Aufschliessung von Schwefelkies. Um die bis jetzt darüber bestehenden Meinungsverschiedenheiten zu klären, wurden folgende Versuche angestellt. Auf fein gepulverten Schwelmer Kies wirkt Salpetersäure von 1,48 spec. Gew., gelb und stark rauchend, in der Kälte gar nicht ein, in der Wärme des Wasserbades nur langsam und gibt unvollständige Aufschliessung. Ebenso verhält sich stark rauchende Salpetersäure von 1,465 spec. Gew. Chemisch reine Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. gibt schon nach einigen Sekunden ohne künstliche Erwärmung heftige Reaction mit starker Wärmeentwickelung und in wenigen Minuten ist die Aufschliessung beendigt, ohne dass sich Schwefel abgeschieden hätte. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., gelb, verhält sich genau wie die vorige. Eine Mischung von 3 Th. starker Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. wirkt kalt nicht ein. Im Wasserbade tritt bald Reaction ein; doch dauert die Aufschliessung ziemlich lange. Bei Anwendung einer Mischung von 1 Th. starker Salzsäure und 3 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. tritt nach wenigen Sekunden von selbst heftige Reaction mit starker Wärme-

1) Chem. Industrie 1882 S. 77.

entwickelung ein. Nach wenigen Minuten ist Alles ohne Schwefelabscheidung aufgeschlossen. — Pyrit von Wallis verhält sich genau so. Gewaschene Schwefelerze von Freiberg (Mischungen verschiedener Kiese) verhalten sich ebenso; doch tritt bei Anwendung von Salpetersäure allein Abscheidung von Schwefel ein. Mit Zinkblende von Aachen gibt Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. nach kurzer Zeit Reaction und schliesst vollständig auf, aber mit Abscheidung von Schwefel. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. wirkt noch schneller als die vorige, scheidet aber auch viel Schwefel ab. Eine Mischung von 1 Th. Salzsäure und 3 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. verhält sich ebenso. Bei Verwendung einer Mischung von 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. muss die Reaction durch Erwärmen eingeleitet werden, verläuft dann aber sehr rasch, wobei weniger Schwefel als in den vorigen Fällen abgeschieden wird. Lunge empfiehlt daher zur Aufschliessung von Schwefelkies u. dgl., Salpetersäure von nicht über 1,42 spec. Gew. zu nehmen, dieselbe aber mit $^1/_3$ Vol. Salzsäure zu mischen, um einer Ausscheidung von Schwefel vorzubeugen, bezieh. denselben leichter zu oxydiren (vgl. Seite 236).

Zur Bestimmung von kohlensauren neben kaustischen Alkalien hatte Lunge früher (vgl. J. 1881. 242) das Phenacetolin an Stelle der Chlorbaryummethode empfohlen. Es wurde nun zunächst eine Mischung von viel Aetznatron mit sehr wenig kohlensaurem Natrium (käufliche kaustische Soda) nach der Chlorbaryummethode untersucht und zwar wurden 50 Kubikcentim. der Lösung mit genügend Chlorbaryum versetzt, mit heissem Wasser auf 200 Kubikcentim. gebracht und sofort filtrirt; mit Methylorange titrirt ergaben sich 51,8 Kubikcentim. Normalsalzsäure für Natriumhydrat. 50 Kubikcentim. direkt titrirt erforderten 52,9 Kubikcentim. Normalsäure, so dass 1,1 Kubikcentim. für Na_2CO_3 bleibt. Die durch direkte Austreibung und Wägung mittels Natronkalk bestimmte Kohlensäure entsprach 1,15 Kubikcentim. Normalsäure.

Das Titriren mit Phenacetolin ergab:

	I	II
bis zu ganz schwachem Rosaschein:	50,7 Kubikcentim.	50,7 Kubikcentim.
„ deutlich röthlich	51,5	51,5
„ entschieden roth	51,8	51,7
„ gelblich grün	52,9	52,9

Somit ist bei Anwesenheit von sehr wenig Kohlensäure die Chlorbaryummethode genau genug bei richtiger Ausführung (Abhaltung fremder Kohlensäure, schnellem Filtriren und Abmessen der Hälfte vor der Abkühlung u. dgl.); bei Phenacetolin darf man nicht nur bis zu dem ersten Schein einer Rosafärbung gehen, sondern muss fortfahren, bis die Flüssigkeit entschieden roth wird. Man wird hierüber freilich oft um mehrere Zehntel Kubikcentimeter in Unsicherheit sein. Es sei auch bemerkt, dass anfangs die Normalsäure die mit Phenacetolin versetzte

Flüssigkeit, welche farblos sein soll, selbst an der Einfallstelle nicht verändert; erst wenn das Natriumhydrat nahezu gesättigt ist, wird die Farbe auch nur vorübergehend roth. Lunge kann also für diesen Zweck, wo zuweilen eine recht genaue Bestimmung der Kohlensäure verlangt wird, das Phenacetolin doch nicht empfehlen. — Bei Flüssigkeiten, welche mehr kohlensaures Natrium neben Aetznatron enthalten, z. B. kausticirte Laugen, zeigt sich die Chlorbaryummethode schon ungenau, jedenfalls in Folge Mitreissens von Natron mit dem Baryumcarbonat, wodurch das Natriumhydrat zu niedrig erscheint, obwohl das Volumen des Niederschlages vernachlässigt wurde, was gerade im entgegengesetzten Sinne wirkt. Phenacetolin gibt trotz einer gewissen Unsicherheit bessere, der Wirklichkeit sich mehr nähernde Resultate, welche aber immer noch eher zu niedrig ausfallen. Da es hier nicht auf absolute Genauigkeit, sondern nur auf Betriebscontrole ankommt, wo man die umständliche Bestimmung mit Natronkalk gern umgeht, so dürfte hier das Verfahren mit Phenacetolin dem mit Chlorbaryum vorzuziehen sein. — Für Rohsodalaugen, welche wenig Aetznatron neben viel kohlensaurem Natrium enthalten, ist das Chlorbaryumverfahren noch weniger genau und erhält man mit Phenacetolin trotz einer gewissen Unsicherheit in der Schätzung der richtigen Färbung immer noch bessere Resultate. Man kann also dieses bequeme Reagens auch hier anwenden, wenn nicht die Laugen zu stark gefärbt sind. Dabei ist zu bemerken, dass, wie weitere Versuche gezeigt haben, die Rothfärbung eintritt, wenn alles Natriumhydrat gesättigt und ehe Schwefelnatrium angegriffen ist. Letzteres verhält sich vielmehr dem Phenacetolin gegenüber genau wie kohlensaures Natrium; auch zerstört es den Farbstoff nicht, so dass man damit, wie mit Methylorange, auch Schwefelnatriumlösungen auf Alkalinität direkt titriren kann. Ammoniak verhält sich anders als Aetznatron, indem dasselbe durch Phenacetolin sofort roth wird. Jedenfalls ist zu rathen, sich mit diesem Indicator bei Flüssigkeiten von bekannter Zusammensetzung einzuüben (vgl. S. 327).

Zum Titriren der oxydirbaren Schwefelverbindungen in Sodarohlaugen mit Jodlösung hatte Lunge vorgeschlagen, 5 Kubikcentim. der Rohlauge auf mindestens 200 Kubikcentim. zu verdünnen, Stärkelösung zuzusetzen, mit Essigsäure anzusäuern und schnell mit Jodlösung auszutitriren. Obwohl hierbei meist ein geringer Geruch nach Schwefelwasserstoff auftreten wird, so ist doch nachgewiesen, dass, wenn man sofort nach dem Ansäuern austitrirt, der Verlust an Schwefelverbindungen kaum merklich ist. Es war nun vorgeschlagen, die verdünnte Rohlauge allmählich in eine bestimmte Menge angesäuerte Jodlösung einlaufen zu lassen, so dass letztere immer im Ueberschuss bleibt, und mit unterschwefligsaurem Natrium (Thiosulfat) zurückzutitriren. Lunge zeigt aber, dass dieses letztere Verfahren weniger genau ist als das erstere.

Bei weiteren Versuchen über Titriren von Ferrocyan-

alkalien mit Kupfervitriol zeigt es sich, dass das ursprüngliche Verfahren von Hurter (vgl. J. 1881. 246), bei welchem man durch Chlorkalklösung oxydirt und den Ueberschuss des Chlores durch schwaches Erwärmen austreibt, sehr wenig genaue Resultate ergibt, während man ganz genügend constante Resultate erhält, wenn man concentrirte Chlorkalklösung oder auch Bromwasser aus einer Bürette zusetzt, bis Tropfen von verdünntem Eisenchlorid nicht mehr gebläut werden, dann eine zweite Probe mit derselben Menge versetzt, wobei man natürlich nur wenige Tüpfelproben zu machen hat, und nun mit Kupfervitriollösung titrirt, bis ein Tropfen mit verdünnter Eisenvitriollösung deutliche Rosafärbung gibt. Es kommt nicht einmal darauf an, ob noch ein geringer Ueberschuss von Chlor oder Brom da ist; jedoch ist es besser, nach der Oxydation nicht zu lange stehen zu lassen, sondern bald mit Kupfervitriol zu titriren. Berechnet man aber das Resultat der Versuche nach der theoretischen Formel, so bekommt man nur 84,1 Proc. der wirklich vorhandenen Menge. Es zeigte sich nun beim Zurückgreifen auf die früheren Versuche von Schaeppi, dass darin ein Rechnenfehler begangen worden war, indem bei der Reduction des Kupferoxydes seines Kupfersulfates auf Ferrocyannatrium statt des Moleculargewichtes von CuO (79) nur das Atomgewicht von Kupfer (63) zu Grunde gelegt wurde. Dies macht einen Unterschied von 100 : 80 und zeigt sich in der That bei der Umrechnung, dass Schaeppi mit der Kupfermethode nur 79 bis 85 Proc. von der Chamäleonmethode erhalten hatte. Hieraus muss man schliessen, dass die Reaction nicht glatt nach der Formel: $K_6FeCy_{12} + 3\,CuSO_4 = Cu_3Fe_2Cy_{12} + 3\,K_2SO_4$ vor sich geht, oder dass wenigstens deren Ende nicht durch die Hurter'sche Tüpfelprobe mit Eisenvitriol (durch Reduction des blaugrauen Ferridcyankupfers zu rothem Ferrocyankupfer) angezeigt wird. Vielmehr verbraucht man in Wirklichkeit nur 80 bis 84 Proc. der theoretisch nothwendigen Kupfermenge. Wenn man somit auch das Ferrocyan bei dieser Probe nicht nach der Theorie berechnen kann, so erhält man doch mit derselben genügend übereinstimmende Resultate für den Fabrikgebrauch zur Betriebscontrole der Rohsodalaugen u. dgl. Es ist dieses Verfahren daher zu empfehlen, jedoch muss man die Ferrocyanmenge nicht nach der bei der Herstellung der Kupferlösung angewendeten Kupfervitriolmenge berechnen, sondern den Cyantiter der Kupferlösung durch Probiren mit einer Lösung von reinem Ferrocyankalium feststellen. Nur wo es auf grosse Genauigkeit ankommt, wird man zu der Fällung von Berlinerblau, Umwandeln desselben in Ferrocyannatrium und Titriren mit Chamäleon greifen müssen.

G. Lunge[1]) hat ferner die Volumgewichte von concentrirten Sodalösungen bestimmt, und zwar für die der grössten Löslichkeit (34°) naheliegende Temperatur von 30°:

---

1) Chem. Industrie 1882 S. 320.

Volumgew. bei 30°	Twaddel's Aräometer	Procent Na_2CO_3	Differenz	Gramm Na_2CO_3 im Liter
1,310	62°	28,13		368,5
1,300	60	27,30	0,83	354,9
1,290	58	26,46	0,84	341,3
1,280	56	25,62	0,84	327,9
1,270	54	24,78	0,84	314,7
1,260	52	23,93	0,85	301,5
1,250	50	23,08	0,85	288,5
1,240	48	22,21	0,87	275,4
1,230	46	21,33	0,88	262,3
1,220	44	20,47	0,86	249,7
1,210	42	19,61	0,86	237,3
1,200	40	18,76	0,85	225,1
1,190	38	17,90	0,86	214,0
1,180	36	17,04	0,86	201,1
1,170	34	16,18	0,86	189,3
1,160	32	15,32	0,86	177,7
1,150	30	14,47	0,85	166,4
1,140	28	13,62	0,85	155,3

Zur Bequemlichkeit der Fabrikanten folge noch eine Tabelle für
ıde des Baumé'schen Aräometers nach der Formel $d = \frac{144,3.}{144,3-n.}$
bei der Umrechnung in diese aus den direkt beobachteten Volum-
ichten Abrundungen und damit Sprünge unvermeidbar sind, so zeigt
h diese Tabelle nicht so regelmässige Differenzen wie die vorige.

Baumé-Gew. bei 30°	Volumgewicht	Procent Na_2CO_3	Gramm im Liter
34°	1,308	27,97	365,9
33	1,297	27,06	351,0
32	1,285	26,04	334,6
31	1,274	25,11	319,9
30	1,263	24,18	305,4
29	1,252	23,25	291,1
28	1,241	22,29	276,6
27	1,231	21,42	263,7
26	1,220	20,47	249,7
25	1,210	19,61	237,3
24	1,200	18,76	225,1
23	1,190	17,90	214,0
22	1,180	17,04	201,1
21	1,170	16,27	190,5
20	1,162	15,49	180,0
19	1,152	14,64	168,7
18	1,142	13,79	157,5

Bestimmung von Natriumhydrat in Gegenwart von
triumcarbonat. W. Smith[1]) zeigt, dass eine dem Gay-Lussit,
$(CO_3Na)_2 . 5H_2O$ bez. $CaO,CO_2 + NaO,CO_2 + 5\,HO$ (vgl. J. 1881.
) entsprechende Baryumverbindung gebildet wird, wenn man Natrium-
rat haltige Soda mit Chlorbaryum fällt, um den Gehalt an Aetz-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 85.

natron maassanalytisch zu bestimmen (vgl. S. 324). Es können so 5 bis 8 Proc. Natriumcarbonat mit dem Baryumcarbonat als $Ba(CO_3Na)_2 . xH_2O$ ausfallen. Dieses Baryumnatriumcarbonat wird durch heisses Wasser theilweise zerlegt, so dass durch in die Lösung übergehendes kohlensaures Natrium beim Titriren ein zu hohes Resultat gefunden wird, doch wird nach Smith dieser Fehler mehr als ausgeglichen, durch den Verlust, welcher dadurch entsteht, dass das Baryumhydrat aus der Atmosphäre Kohlensäure anzieht.

Zur Bestimmung der Schwefelverbindungen in Rohsodalaugen empfiehlt G. E. Davis[1]) die Fällung der Schwefligsäure mittels Chlorstrontium. Bei der Analyse versetzt man einen Theil der zu untersuchenden Laugen mit kohlensäurehaltigem Wasser, bis alles Natrium in Bicarbonat übergeführt ist und titrirt in bekannter Weise mit Jodlösung. Einen zweiten Antheil der Lösung versetzt man mit Chlorstrontium, erhitzt die schwach alkalische Lösung $^1/_2$ Stunde lang auf 65 bis 70°, sättigt das von dem ausgeschiedenen Strontiumsulfit getrennte Filtrat mit kohlensäurehaltigem Wasser und titrirt mit Jod. Einen dritten Antheil erhitzt man mit Chlorstrontium und kohlensaurem Cadmium auf 65°, filtrirt und titrirt das in Lösung befindliche Thiosulfat. Die beim zweiten Versuch weniger als beim ersten gebrauchte Jodlösung entspricht der Schwefligsäure, der Unterschied des zweiten und dritten dem Schwefelalkali.

Bei der Titration des freien Alkalis in Rohsodalaugen soll man nach Davis die Schwefelverbindungen zunächst mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren, da man sonst zu hohe Resultate erhielt. —

Sulfat (vgl. S. 316). Der Drehofen zur Herstellung von Sulfat u. dgl. von J. Mactear in Glasgow (*D. R. P. Nr. 18 627) hat meist einen flachen, kreisförmigen Herd *H* (Fig. 66 bis 69), dessen eisernes Rahmenwerk auf Rädern *a* ruht und durch ein Stirnrad *b* getrieben wird, mit welchem ein Getriebe an einer senkrechten Welle *d* in Eingriff steht; letztere erhält ihre Bewegung durch Kegelräder *f* von einer wagrechten Welle mit Riemenscheibe *g*. Die Mitte des Herdes *H* wird von einer gusseisernen Schale *A* eingenommen, welche mit feuerfesten Ziegeln ausgefüttert werden kann. Vom Rande der mittleren Schale *A* bis zum äussersten Rande *e* ist die Oberfläche des Herdes aus feuerfesten Steinen gebildet und durch niedere, kreisförmige Mauern c in concentrische Abtheilungen *m* geschieden (vgl. J. 1881. 265). Der Herd wird von einer Kuppel aus Ziegelwerk *B* bedeckt, so dass der Raum zwischen denselben eine Flammofenkammer bildet, welche durch Oefen *C* geheizt wird. Die Feuergase gehen von hier durch einen Zug *D* über den Herd zu der gegenüber liegenden Seite und verlassen hier die Kammer durch zwei Auslassöffnungen *E*. Der zwischen diesen beiden Oeffnungen angebrachte Rahmen *F* trägt senkrechte Rührerspindeln *k*, deren Zinken *i* zum Umrühren der auf dem Herde befindlichen Stoffe

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 88.

so geformt sind, dass sie die Obertheile und Seiten der Scheidemauern c abschaben. Diese Spindeln k stehen durch Stirnräder l mit einander in Eingriff und werden durch ein Zahnrad von der Welle d getrieben. Das in den Trichter p geschaffte Chlornatrium wird mittels Schnecke s zu einer senkrechten Röhre r über die Mitte des Ofens geleitet. Diese

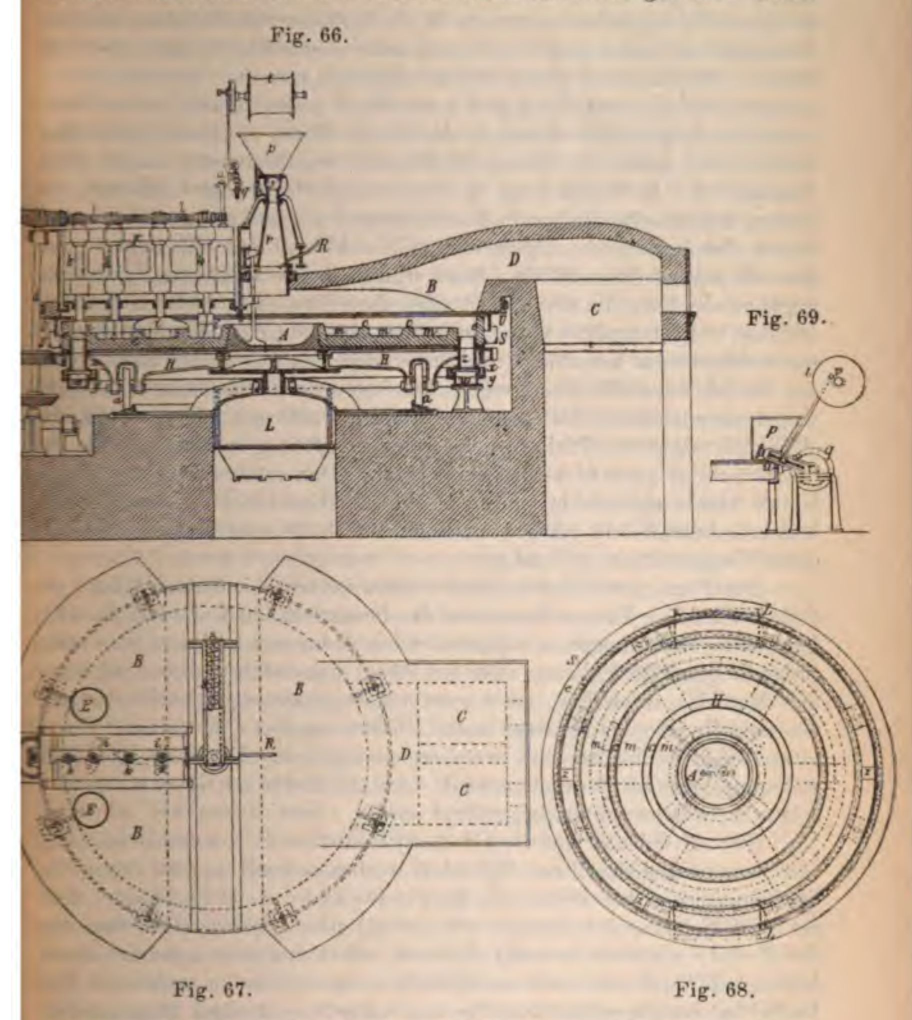


Fig. 66. Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69.

Schnecke wird mittels Schaltrad q gedreht, dessen Achse durch Kegelräder mit der Welle der Schnecke in Eingriff steht. Das Schaltrad wird durch einen auf derselben Welle befindlichen Schalthebel u in Thätigkeit gesetzt, welcher durch eine Stange mit einem rotirenden Kurbelstift v an einer Scheibe vor der Trommel t verbunden ist. Diese

Trommel trägt das obere Ende eines Becherwerkes, welches das Chlornatrium in den Trichter *p* hebt. Der Schalthebel *u* ist geschlitzt, so dass der Angriffspunkt der Zugstange mit Hilfe einer Schraubenspindel verstellt und damit die Speisung vergrössert oder verkleinert werden kann. Die Schwefelsäure wird durch ein Rohr *R* zugeführt, gelangt mit dem Chlornatrium zusammen in die mittlere Schale *A*, so dass das Gemisch nach und nach in die concentrischen Abtheilungen *m* überfliesst. Die äusserste dieser Abtheilungen ist mit einer Anzahl abwärts steigender Entleerungsleitungen *z* versehen, unter denen sich ein feststehender ringförmiger Kanal *w* befindet. Diese Entleerungsleitungen stehen mit einem an ihnen befestigten, ringförmigen, umgekehrten Kanalstück *x* in Verbindung, welches einen Deckel für den Kanal *w* bildet, indem seine Seiten in Kittführungen *y* eintauchen, die an den Seiten des Kanales *w* angebracht sind. Als kittende Massen können hier die verarbeiteten Stoffe, Sand u. dgl. in die Führungen *x* hineingegeben werden, um den Zutritt der Luft in den Ofen oder das Entweichen von Dämpfen aus demselben zu verhindern. Der Kanal *w* hat mit Bodenthüren versehene trichterförmige Entleerungsbüchsen *L*, um das Sulfat oder die sonstigen verarbeiteten Stoffe periodisch in Rollwagen zu entleeren. Der äusserste Rand des rotirenden Herdes befindet sich unter einer von Pfeilern getragenen ringförmigen Platte *U*, welche die Kuppel *B* ganz oder theilweise trägt. Der untere Ring an dieser Platte taucht abwärts in ein am Drehherd angebrachtes Kanalstück *S*, welches ebenfalls mit geeigneten Stoffen, z. B. Mineralöl, gefüllt ist, um einen Gasaustritt zu verhindern.

Die Form der Herdoberfläche kann in verschiedenster Weise geändert werden. Ferner kann statt der beschriebenen Entleerungs- oder Umwendevorrichtungen an einem oder mehreren Punkten eine feststehende geneigte Führung oder ein Pflug angeordnet werden, welcher das Material veranlasst, an demselben emporzusteigen und über den äusseren Rand *e* des Herdes in eine Entleerungsrinne zu fallen, die in einen Behälter hinabtaucht, welcher so angeordnet ist, dass die Entweichung von Gas verhindert wird, oder am Boden mit einer Thür versehen ist, welche zeitweilig geöffnet wird.

Nach H. Schaeppi (vgl. S. 259) ist Mactear's rotirender Sulfatofen von einigen Fabriken eingeführt worden und soll damit 1 Mark für die Tonne erspart werden. Gaskell Deacon u. Co. calciniren Sulfat in Muffelöfen, bei denen die Feuerung etwa 2 Meter tiefer liegt als die Muffel, wodurch es möglich wird, die Feuergase unter Druck zu halten und ein Entweichen der Salzsäure unmöglich zu machen. Die Muffel hat ein doppeltes Gewölbe und bedarf nur weniger Reparaturen. Der Ofen ist von den grossen Fabriken fast durchgängig eingeführt, da die Condensation der Salzsäure damit eine äusserst leichte ist. — Jones und Walsh's Ofen (vgl. J. 1879. 305; 1880. 273; 1881. 264) arbeitet nur noch in wenigen Fabriken, und man hört Klagen über grosse Reparaturen und schlechte und schwierige Condensation der

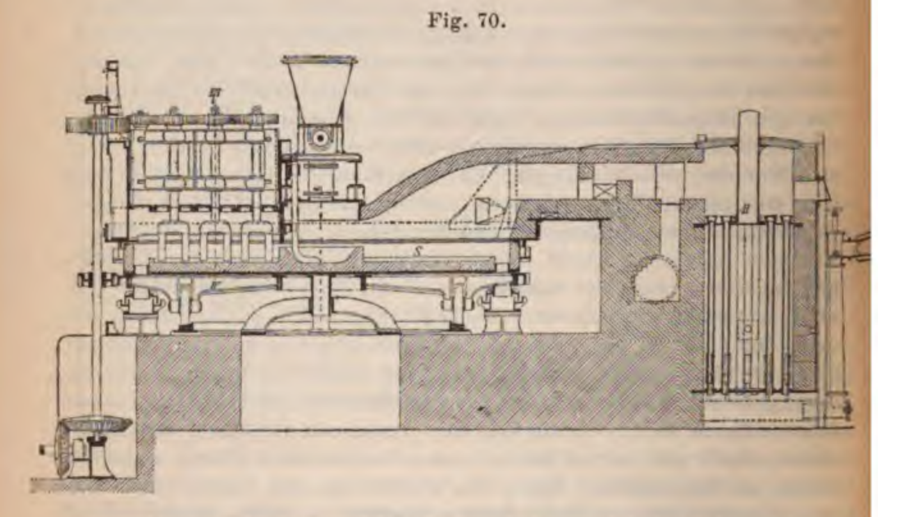
alzsäure, so dass keine Aussicht da ist, dass neue Oefen dieser Conruction aufgestellt werden. — An Cammack und Walker (vgl. J. 879. 306) hat sich, seit Versuche bei Gaskell Deacon u. Co. fehlhlugen, Niemand mehr gewagt.

Fabrikation von Sulfat. Was nach G. Lunge[1]) für den odaschmelzprocess schon längst im Princip entschieden ist, scheint auch r den Sulfatprocess nurmehr eine Frage der Zeit und der mechanischen inzelconstruction zu sein, nämlich die Ersetzung der Handarbeit durch Iaschinen. Wenigstens gilt dies von den im Massenstile arbeitenden nglischen Fabriken, während die continentalen Fabriken wohl langmer nachfolgen dürften, weil bei ihnen grössere Reinheit des Sulfates nd stärkere Salzsäure verlangt wird (vgl. J. 1880. 273). In England ehen sich gegenwärtig die Systeme von Jones und Mactear gegenber. Der Ofen von Jones u. Walsh in seiner ursprünglichen Form atte sich bekanntlich auf die Länge nicht bewährt, weil die Maschinerie iel zu schnell zerstört wurde und die Fugen des Pfannenbodens nicht icht zu halten waren. Die neue Construction dagegen (vgl. J. 1879. 05; 1881. *264), hat erheblichen Erfolg gehabt und arbeitet in einer rösseren Anzahl von englischen und einigen ausländischen Fabriken zu ller Zufriedenheit, z. B. ein solcher von 5,4 Meter Durchmesser bei Iarseille. Namentlich hat sich die Expansionsverbindung der Schalenegmente gut bewährt. Eine Riesenpfanne dieser Art ist in den Newastle Chemical Works zu Gateshead gebaut worden; nach Alf. Allusen hat die Pfanne einen Durchmesser von 9,6 Meter; ein mittlerer Ring von 4,5 Meter Durchmesser lässt einen äusseren ringförmigen Raum on 2,55 Meter Breite als eigentliche Arbeitsfläche übrig, auf welcher 3 otirende Rührer die Säure und das Salz zusammenmischen, den Pfannenoden frei von Krusten machen und das Material stets lose und dem Feuer gut ausgesetzt halten. In diesem Ofen werden täglich 50 Tonnen ein gemahlenes Steinsalz in Sulfat verwandelt. Die Beschickung von e 25 Tonnen wird mittels der Wilson'schen Gasfeuerung (s. diese) rhitzt und nach völliger Zersetzung, wobei man auf 0,25 Proc. Chloratrium im Sulfat herabkommt, in 25 Minuten entleert, worauf das Sulfat durch ein Hebewerk direkt in das Lager geschafft wird und für die Drehöfen bereit ist. Die Salzsäure läuft mit einer Stärke von 10,5 bis 12° B. bei einer Temperatur von etwa 88° aus den Koksthürmen ab (= 15 bis 16,5° B. bei 15°) und wird sämmtlich zur Chlorbereitung gebraucht. Die Anlagekosten für den Ofen mit 6 Koksthürmen, Dächern, Gasgeneratoren u. dgl. beliefen sich auf beinahe 280 000 Mark. Im nächsten Jahre sollen, wenn sich die Aussichten für die Fabrikation bessern, noch zwei neue Oefen der Art in derselben Fabrik errichtet werden. — Nach anderweitigen Nachrichten hat die Inbetriebsetzung dieses grossen Ofens ziemliche Schwierigkeiten gemacht, welche jedoch n neuester Zeit überwunden zu sein scheinen.

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. *383.

Beim Sulfatofen von Mactear (S. 328) werden Salz und Schwefelsäure ununterbrochen in eine, durch einen ringförmigen Wulst der Ofensohle gebildete Pfanne eingeführt. Die noch dünnteigige Masse fliesst in den dem Centrum zunächst liegenden Theil *S* des Herdes über, wo sich die sonst in dem Sulfatkessel vor sich gehende Zersetzung bis ungefähr zur Bildung von Bisulfat vollzieht. Durch die Stellung des Rührwerkes wird aber die Masse allmählich von innen nach aussen geführt und dabei weiter zersetzt, so dass der äussere Theil des Herdes die Aufgabe des Sulfat-Calcinirofens übernimmt. Anfangs hatte Mactear den Ofenherd in concentrischen Ringen angeordnet, hat dies aber wieder aufgegeben. Die Abführung der natürlich mit den Salzsäuredämpfen gemischten Feuergase erfolgt durch je eine gusseiserne Röhre auf beiden Seiten des Rührapparates. Das Gewölbe ist hier herabgezogen und die ganze Anordnung so getroffen, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, dass der Rührapparat von der Hitze sehr wenig leiden kann. Die Ofensohle ist mit in Theer gekochten Chamotteziegeln gefüttert; als Mörtel dient ein specieller Kitt, welcher durch die Wirkung der Hitze und des Sulfates immer härter wird, so dass die ganze Sohle zu einer festen Masse zusammenbackt, welche dem Angriffe der Beschickungsmaterialien vollkommenen Widerstand bietet. Die Heizung geschieht in beliebiger Weise, jedoch natürlich in der Art, dass keine russende Flamme entsteht, welche die Condensatoren verstopfen würde. Neuerdings bewirkt Mactear dieselbe durch 4 Wilson'sche Gas-

Fig. 70.



generatoren *W* (vgl. Fig. 70 bis 72), zwischen welche und dem Ofen ein eiserner Ueberhitzungsapparat *H* eingeschaltet wird, der ganz mit dem in Gamble's Sulfatofen angewendeten übereinstimmt. In Folge der

rbrochenen Speisung entwickelt sich das Salzsäuregas in durchaus örmiger Weise, was seine Condensation natürlich ungemein er-rt, da man den Wasserstrahl in den Condensatoren ein für alle-guliren und unverändert lassen kann, so lange die Beschickungs-n die gleichen bleiben. Man braucht keine Waschthürme und im Gegensatze n (in Deutsch-kaum mehr zu len, aber in Eng-noch weit ver-en) Flammöfen liche Säure in n Zustande er-Das erhaltene ist fast völlig n Geruch oder ampf und die er können schon einem Aussehen Speisung der felsäure mit Genauigkeit en (was in hland sicher als genügend hen würde!). kann ohne erigkeit Sulfat 7 Proc. garan-Gehalte machen var arbeitet der nit gemahlenem alz, welches die nder in ihren nlichen Oefen verschmähen, noch besser als iedesalz, indem grössere Durch-enge damit er-wird, bei 0,5 Maximalgehalt hlornatrium. Nachfolgende Analyse gibt die Zusammen-g einer in 36 Arbeitsstunden erhaltenen Post von 35 Tonnen :

Fig. 71.

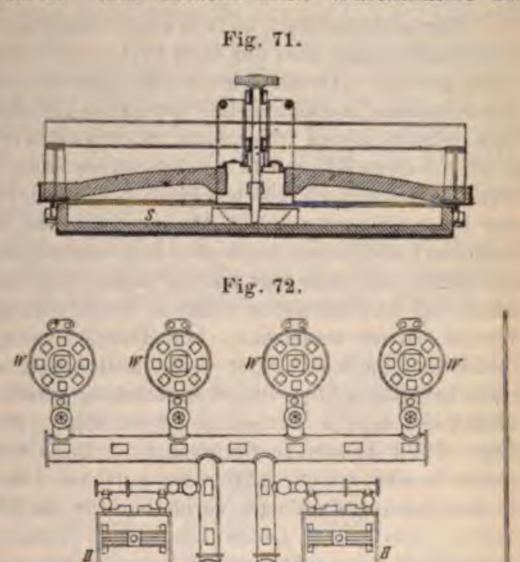


Fig. 72.

Schwefelsaures Natrium	97,96
Schwefelsäure (H_2SO_4)	0,53
Chlornatrium	0,10
Schwefelsaures Calcium	1,16
Unlöslich (mit 0,09 Fe_2O_3) . . .	0,25
	100,00

Sämmtliches Eisen ist in Wasser unlöslich; 0,05 Fe_2O_3 stammt aus der Schwefelsäure, also nur 0,04 Fe_2O_3 (= 0,028 Fe) aus dem Ofen und den Gezähen. (Deutsche Fabrikanten bezweifeln, dass bei irgend welchem Systeme continuirlicher mechanischer Zuführung ein sowohl an Chlornatrium, als an freier Säure so armes Sulfat erhalten werden könne, als es zur Darstellung von 98procentiger Soda erforderlich ist.) Man kann das Sulfat nach Belieben in fein pulveriger Form für Glasfabrikation, oder in zusammenhängenden Massen darstellen, wie sie die Sodafabriken vorziehen, weil dann durch den Zug weniger fortgeführt wird. Wohl aber fehlen durchaus jene harten, halb geschmolzenen Klumpen, welche namentlich im Flammofen-Sulfat so häufig vorkommen und sich im Sodaofen so schwer zersetzen. Die Durchsatzmenge hängt zum grossen Theile vom Zuge ab. Der in St. Rollox seit etwa 9 Monaten im Betriebe befindliche Ofen liefert regelmässig stündlich 1 Tonne Sulfat, ausnahmsweise bis 14 Tonnen in 12 Stunden. Er hat in den ersten 153 Tagen 3192 Tonnen fertig gemacht. Der Ofen hat 6,4 Meter Durchmesser (aussen); nach Abzug der mittleren Pfanne und des 0,3 Meter messenden äusseren Ringes verbleiben für die Röstsohle 21,4 Quadratm. Fläche, also bei 1 Tonne Ausbringen stündlich 47,5 Kilogrm. für 1 Quadratm., was mehr als bei irgend einem anderen Systeme betragen soll. Von diesen Oefen arbeiten zu St. Rollox 3; wenn sich die Zeiten bessern, sollen noch 2 errichtet werden. Zu Hebburn am Tyne (der anderen Fabrik von Tennant) werden Ende Oktober 2 im Betrieb sein. 3 sind im Betrieb in Lancashire, über einen 4. schweben Unterhandlungen; in Frankreich ist einer im Betrieb, 2 im Bau; in Deutschland einer im Bau. Im Ganzen 4 im Betrieb, 8 im Bau.

Was den Sulfatbetrieb mit Handöfen betrifft, so hat sich Deacon's Ueberdruck-Sulfatofen in den meisten mit Muffelöfen arbeitenden Fabriken eingeführt, weil dabei die Fabrikkamine von Salzsäure frei bleiben; auch soll er an Kohlen und Reparaturkosten ersparen. Dafür wird man allerdings öfters durch Ausstossen von Säuredämpfen in den Arbeitsraum selbst belästigt. Cammack und Walker's mechanischer Ofen[1]) ist nirgends mehr im Betriebe (vgl. S. 331).

Das Hargreaves-Verfahren (J. 1879. 308) hat sich bei den ungünstigen Zeitläuften für Soda in England nicht weiter ausgebreitet, wohl aber in Frankreich; eine ungemein grossartige Anlage der Art, mit Cylindern von 6,6 Meter Durchmesser, wird die neue Fabrik der Rio-Tinto-Gesellschaft bei Marseille enthalten (vgl. S. 336).

---

1) Vergl. Lunge: Sodaindustrie 2 S. 98.

Das Sulfatentwässerungsverfahren von Pechiney 1880. 272) wird nach W. Weldon[1]) in der Saline zu Giraud tisch angewendet. Man stellt hier aus den bei der Salzgewinnung Meerwasser erhaltenen, Chlornatrium und schwefelsaures Magum haltigen Mutterlaugen durch künstliche Abkühlung mittels ré'scher Eismaschinen krystallisirtes Natriumsulfat her, während rmagnesium gelöst bleibt. Um dieses Sulfat zu entwässern, ischt man es mit der entsprechenden Menge „sel mixte" (einem isch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat, welches sich bei der h Sonnenwärme erzielten Concentration von 35° B. ausscheidet 880. 271); erwärmt auf 70 bis 80° und trennt das nunmehr erfreie Sulfat von den durch Verbindung von „sel mixte" mit dem stallwasser des Sulfates entstandenen Laugen.

Ein grosses Lager von Thenardit (J. 1880. 272) ist in der e des Flusses Verde, Maricopa County in Arizona, Ver. St., aufgeen. Nach O. D. Allen und Dunham[2]) hat dieses Mineral folle Zusammensetzung:

	I	II
Chlor	0,095	0,097
SO_3	56,410	56,310
CaO	0,120	0,130
MgO	0,021	0,023
Na_2O (Rest)	42,964	43,070
Unlöslich	0,390	0,370
Zusammen	100,000	100,000

J. Grossmann[3]) bespricht die Untersuchung von Sulfat 1880. 272).

In der Sodafabrikation nach Leblanc ist nach G. Lunge[4]) e einschneidende Aenderung zu verzeichnen. Die rotirenden Oefen reiten sich immer mehr und würden wenigstens in England die Handschon ganz verdrängt haben, wenn nicht die schlechten Zeiten so che Fabrik von Neueinrichtungen zurückhielten. Man baut die enden Oefen jetzt immer grösser und hat in England, namentlich in Tennant'schen Fabriken, schon über 300 Tonnen Wochenverich von Sulfat mit ihnen erreicht. Eine neue Construktion von gg mit Gasfeuerung scheint keinen grossen Erfolg gehabt zu haben.

Darstellung von Krystallsoda direkt aus der Rohge, welche in mehreren deutschen Fabriken bekanntlich ausgeübt l, scheint in England, wo man allerdings in Bezug auf die Qualität es Artikels grössere Ansprüche macht und zugleich durch äusserst rige Preise gehemmt ist, nicht gelingen zu wollen. Einmal müssen Laugen entschwefelt werden, was aber für diesen Zweck sowohl mit

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 43.
2) Iron Age, 8. Sept. 1881.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 135.
4) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 416.

Zink, als mit Chlorkalk und vermuthlich auch nach Pauli's Verf
zu theuer kommt. Merkwürdigerweise hat man gefunden, das
Chlor zuerst alles Thiosulfat oxydirt, ehe das Sulfid verschwi
Ausserdem färben sich die Mutterlaugen so sehr durch Bildung
Ferridcyannatrium u. dgl., dass sie an Werth stets verlieren. — A
sichts der immer weiteren Ausbreitung der Ammoniaksodafabrik
und der Unwilligkeit der englischen Fabrikanten, für den Schwefe
theure Preise bei grossem Verluste anzulegen (vgl. S. 238), haben
die Besitzer der grossen Pyritgruben entschlossen, sich ihrerseits
den englischen Fabrikanten möglichst unabhängig zu machen, in
sie selbst Fabriken errichten. Namentlich die Rio-Tinto-Gesellscha
sehr rührig in dieser Beziehung; eine grosse Sodafabrik nach H
greaves und Leblanc, zugleich mit Kupferextraction aus den R
ständen, wird von ihr zu Marseille errichtet und eine andere für Schw
säure und Kupfer zu Elizabeth bei New-York folgt nach; eine Lebl
Sodafabrik zu Antwerpen soll den Beschluss machen. Alle drei we
von englischen technischen Chemikern gebaut und dirigirt. In Ame
wird übrigens auch eine Ammoniaksodafabrik (S. 321) mit e
Wochenproduktion von 400 Tonnen gebaut.

Reinigung von Sodalaugen mit Zink. Nach K. W.
risch[1]) wurden zur Untersuchung wie die Kosten der Ausfällung
Zink (J. 1880. 277) sich stellen im Vergleich zu den Kosten der
dation mit Luft (J. 1881. 266) und Salpeter in der Fabrik von Ja
Muspratt and Sons in Widnes im December 1880 und im Apri
Juni 1881 Versuche angestellt. Das Zink wurde angewendet in F
einer grauen, breiigen Masse von Zinkoxyd, erhalten durch Fällen
Chlorzinklösung mit Kalk und Auswaschen des Chlorcalciums mit Wa
Ein Muster derselben, etwas über 100° getrocknet, hatte folgende
sammensetzung:

ZnO	72,853
$CaCO_3$ bez. CaO,CO_2	5,903
$CaCl_2$ bez. $CaCl$	1,221
$CaSO_4$ bez. CaO,SO_3	0,905
Fe_2O_3	3,526
Al_2O_3	1,164
Schwefel als Sulfuret	0,616
Kohle, Thon und Sand	7,217
Nicht näher untersucht (SiO_2, As u. a.)	4,820
Wasser durch Differenz	1,775
	100,000

Zum Versuche wurden 3500 Kilogrm. eines solchen Zinkoxydb
mit 32 Proc. Gehalt an metallischem Zink verbraucht. Hiermit wu
8 Beschickungen von je etwa 7000 Liter rother Lauge von Schw
natrium gereinigt. Ein Durchschnittsmuster dieser rothen Lauge e
folgende Zahlen:

---

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 71.

		Proportion
Specifisches Gewicht . .	1,260	
Gesammt-Na_2O	158,10 Grm. im Liter	100
Na_2O als NaOH . . .	91,76 „ „ „	58,04
Na_2S	11,39 „ „ „	7,20

Zu jeder Beschickung, welche durch ein Körting'sches Gebläse in heftiger Bewegung erhalten wurde, wurde von dem Zinkbrei eimerweise so viel zugesetzt, bis eine abfiltrirte Probe mit Bleizuckerlösung keine braune Fällung mehr gab. Von jeder fertigen Beschickung wurde ein Muster gezogen, während sie noch in voller Bewegung war. Alle diese Muster wurden vermischt und an einem lauwarmen Ort zum Klären hingestellt. Die klare Lauge wurde dann abgezogen; sie hatte 1,258 spec. Gew. und enthielt:

	Grm.	Proportion
Gesammt-Na_2O	159,96 im Liter	100
Na_2O als NaOH . .	89,28 „ „	55,81
Na_2S	0	0
Na_4FeCy_6	1,50 „ „	0,94

Der mit dieser gereinigten Lauge zusammen geschöpfte Niederschlag von schmutzig brauner Farbe wurde 3mal durch Decantation mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser zu einem dünnen Schlamm gemischt. Derselbe enthielt im Liter:

25,813 Grm. Schwefel . . .	78,244 Grm. ZnS
68,000 „ ZnO als ZnS . .	81,432 „ ZnS
8,500 „ ZnO als solches,	
oder im Durchschnitt	79,838 „ ZnS
	8,500 „ ZnO

Der Niederschlag enthielt also 7,75 Mol. ZnS auf je 1 Mol. ZnO. Ein Theil des verbrauchten Zinkoxydes fiel jedoch trotz der starken Bewegung unbenutzt auf den Boden. Die Menge desselben lässt sich folgendermaassen berechnen: In den 8mal 7000 Liter oder 56 Kubikm. rother Lauge waren 56mal 11,39 Kilogrm. oder 638 Kilogrm. Na_2S enthalten. Dieselben würden 663 Kilogrm. ZnO erfordern, um ZnS zu geben. Dem Niederschlage waren aber noch 85 Kilogrm. ZnO als solches beigemengt, so dass im Ganzen 748 Kilogrm. ZnO im Niederschlage in Suspension vorhanden sein mussten. Angewendet waren dagegen 1120 Kilogrm. metallisches Zink oder 1396 Kilogrm. ZnO, d. h. 2,1mal so viel, als theoretisch erforderlich; mithin sind 46,42 Proc. der ganzen Zinkmenge unbenutzt geblieben. Dieses Resultat erscheint zwar sehr ungünstig, stimmt jedoch mit den Erfahrungen anderer Fabriken überein. Für 56 000 Liter Lauge hat man 1396 Kilogrm. ZnO oder für 1 Liter 24,93 Grm. ZnO verbraucht, während eine andere Angabe auf 25 Grm. lautete. — Das Durchschnittsmuster der kausticirten Lauge von 1,15 spec. Gew. enthielt:

	Grm.	Proportion
Gesammt-Na_2O	99,20 im Liter	100
Na_2O als NaOH	90,52 „ „	91,25
Na_2S	1,14 „ „	1,15
Na_4FeCy_6	0,46 „ „	0,46
ZnO	0,18 „ „	0,18

und zeigt also, dass Zink und Schwefelnatrium gleichzeitig in Lösung sein können. Das jetzt wieder vorhandene Schwefelnatrium ist offenbar während des Kausticirens in Parnell's Process durch Zersetzung von Dithionit entstanden und musste während der weiteren Verarbeitung mit Chilisalpeter oxydirt werden. Als Resultat dieses Versuches wurde 1 Schmelzkessel voll oder etwa 12 Tonnen 70procentiges Aetznatron erhalten. Der Rest von Alkali fiel mit den Salzen aus, und wurde als 46- bis 48procentige Sodaasche verkauft.

Bei einem 2. Versuch verwandte man 15,5 Tonnen eines grauen, mit Chlorzinklösung gemischten Zinkoxydbreies von folgender Zusammensetzung:

ZnO	39,035	37,93 Proc. Zink
$ZnCl_2$	13,818	
Unlösliches (Kohle, Sand u. dgl.) .	4,490	
Arsen, Cadmium, Blei u. dgl. . .	Spuren	
Fe_2O_3	1,540	
$CaCO_3$	1,140	
MgO	0,500	
SO_3	0,343	
Wasser durch Differenz	39,134	
	100,000	

Um eine bessere Ausnutzung zu erzielen, wurde der Zinkoxydbrei in einem über den Fällcylinder stehenden Fasse mit Wasser zu einem dünnen Schlamm aufgerührt und dann in die Lauge einlaufen gelassen, welche durch Körting'sches Gebläse in heftiger Bewegung gehalten wurde. Jede Fällung nahm im Durchschnitt 2 Stunden in Anspruch. Es wurden etwa 48 Fällungen ausgeführt. Die ganze Laugenmasse konnte nicht genau gemessen werden; doch wurden zu jeder Beschickung etwa 7000 Liter meistens rother Lauge genommen. Von einer jeden wurden vor und nach der Fällung Muster gezogen. Analysen wurden gemacht vom Durchschnittsmuster der ersten 9 Tage, vom Durchschnittsmuster der letzten 9 Tage und dann einige Wochen später von dem Gemisch beider Durchschnittsmuster:

	9 Tage	9 Tage	Mischung [1]
Specifisches Gewicht . .	1,305	1,295	1,270
Gesammt-Na_2O im Liter .	193,44	199,02	173,60 Grm.

Auf je 100 Grm. Gesammtnatron fanden sich:

---

1) Dieses letzte Muster hatte etwas verdünnt werden müssen und hatte offenbar durch die lange Berührung mit der Luft sich verändert. Es hätte enthalten sollen 6,33 Na_2S und 3,87 $Na_2S_2O_3$ für je 100 Gesammt-Na_2O.

Na_2O als NaOH	51,92	55,76	54,64
NaCl	—	—	15,50
Na_2SO_4 bez. NaO,SO_3 . .	—	—	7,63
Na_2SO_3 bez. NaO,SO_2 . .	—	—	0,63
$Na_2S_2O_3$ bez. NaO,S_2O_2 . .	—	—	6,52
Na_2S	6,02	6,63	3,71
Gesammt-Na_2SO_4 berechnet	—	—	26,80
„ „ gefunden	—	—	26,94
SiO_2,Al_2O_3,Fe_2O_3	4,67	4,19	4,24
Na_4FeCy_6	—	0,81	0,63
Sauerstoff zur Oxydation .	—	—	5,57

Analysen der gereinigten Lauge:

Specifisches Gewicht . .	1,250	1,265	1,255
Gesammt-Na_2O im Liter .	156,86	177,94	166,92 Grm.

Auf je 100 Grm. Gesammtnatron fanden sich:

Na_2O als NaOH	49,01	50,87	51,26
NaCl	—	—	17,03
Na_2SO_4	—	—	6,40
Na_2SO_3	—	—	1,11
$Na_2S_2O_3$	—	—	2,76
Na_2S	0,15	0	0
Gesammt-Na_2SO_4 berechnet	—	—	12,60
„ „ gefunden	—	—	13,41
SiO_2,Al_2O_3,Fe_2O_3	3,94	4,08	4,09
Na_4FeCy_6	0,87	0,70	0,65
Zink	—	Spur	0
Sauerstoff zur Oxydation .	—	—	1,40

Das Durchschnittsmuster der ersten 9 Tage zeigte noch einen Gehalt an Schwefelnatrium, weil die Fällungen so eingerichtet worden waren, dass noch eine Spur von Schwefelnatrium übrig blieb. Da man aber hierbei zu den ersten Schmelzen noch ziemlich viel Salpeter verbrauchte, so wurde während der letzten 9 Tage ein Ueberschuss von Zink angewendet, um möglichst viel davon in Lösung zu bringen. Man bezweckte damit, von dem im Parnell'schen Kausticirungsprocesse durch Zersetzung des Dithionits sich bildenden Schwefelnatrium noch einen möglichst grossen Theil auszufällen. Beim Vermischen der beiden Durchschnittsmuster entstand ein milchweisser Niederschlag von Schwefelzink, welcher absitzen gelassen wurde, ehe die Lauge zur Analyse kam. Der Zinkniederschlag, welcher mit den Mustern zusammengeschöpft worden war und bei längerem Stehen sich daraus abgesetzt hatte, wurde je 3mal durch Decantiren mit Wasser gewaschen, dann mit Wasser zu dünnem Schlamm angerührt und ergab folgende Analysen:

Während der ersten 9 Tage des Versuches, Grm. im Liter:

29,052 Schwefel . . . . = 88,065 ZnS } = 85,706 ZnS im Mittel
69,600 ZnO als ZnS . . . = 83,346 „ }
1,500 ZnO als solches.

Der Niederschlag enthielt also 47,7 Mol. ZnS auf je 1 Mol. ZnO.

Während der letzten 9 Tage des Versuches, Grm. im Liter:

27,295 Schwefel . . . . = 82,737 ZnS } = 78,044 ZnS im Mittel
61,250 ZnO als ZnS . . . = 73,350 „ }
4,750 ZnO als solches.

Der Niederschlag enthielt also 13,6 Mol. ZnS auf je 1 Mol. ZnO.
grossen Unterschiede in den Schwefelzinkbestimmungen rühren
Theil daher, dass es sehr schwierig ist, von einer schlammigen
gleiche Mengen abzumessen, zum Theil daher, dass der Schwef
etwa noch vorhandenen Sulfates auch als Schwefelzink in Rechnu
bracht wurde. Im Mittel aus beiden Analysen enthielt der Zinkn
schlag während des ganzen Versuches: 30,6 Mol. ZnS auf je 1
ZnO. — Im Ganzen wurden angenähert 48mal 7000 Liter ode
Kubikm. rother Lauge mit 15 500 Kilogrm. Zinkoxydbrei gefällt.
kamen auf 1 Liter Lauge 46,13 Grm. Zinkoxydbrei mit 38 Pro
tallischem Zink, also 17,53 Grm. Zink oder 21,84 Grm. ZnO.
enthielt 1 Liter Lauge als Mittel der beiden ersten Theilanalysen
Grm. Na_2S. Zur Ausfällung dieser Menge würden 12,90 Grm
erforderlich sein; also blieben von je 21,84 Grm. ZnO 8,94 Gr
solches übrig. Hiernach würde sich das Verhältniss der wirkli
nutzten zur unbenutzt gebliebenen Menge des angewendeten Zinko
stellen wie 60 : 40. Dieses noch immer ungünstige Ergebniss e
sich hauptsächlich dadurch, dass ein grosser Theil des zum Versuc
nutzten Zinkoxydbreies so grobkörnig war, dass er sich mit Wasser
aufschlämmen lassen wollte und schaufelweise in die Fällcylind
worfen werden musste. Das Durchschnittsmuster der kausticirten
hatte 1,178 spec. Gew. und enthielt 112,53 Grm. Gesammtnatron im
Auf 100 Grm. Gesammtnatron berechnet fanden sich folgende Me

Na_2O als NaOH	87,05 Grm.
Na_2S	0,70
Na_4FeCy_6	0,64
SiO_2,Al_2O_3,Fe_2O_3	0,92
ZnO	0,16

Hiermit ist wiederum ein Beispiel gegeben, dass kleine Menge
Schwefelnatrium und Zink gleichzeitig in stark kaustischer Lösun
handen sein können. Die vollständige Gewichtsanalyse des I
schnittsmusters des gleichzeitig gefallenen Kalkschlammes ergab:

$CaCO_3$	24,947
CaO	10,411
Na_2O	7,984
H_2O	50,940
SiO_2	2,171
Al_2O_3	0,150
Fe_2O_3	0,140
Mangan	Spur
MgO	0,430
Chlor	0,557
Cyan	Spur
$CaSO_4$	0,590
$CaSO_3$	0,031
$CaS_2O_3 = CaO,S_2O_2$	0,385
Na_2S	0,039
ZnS	0,841
Zn (als Cyanverbindung?)	0,178
	99,794

Erhalten wurden in diesem Versuche:

Stärke des Aetznatrons	60 Proc. Na_2O	70 Proc. Na_2O
Anzahl der Schmelzkessel . . .	6	4
Aetznatron	62,5	47 Tonnen
Chilisalpeter verbraucht . . .	2,946	1,905 Tonnen
Salpeter für 1 Tonne Aetznatron .	46,7	40,6 Kilogrm.

Der zur Verwendung gekommene Salpeter wurde ausschliesslich erst in den Schmelzkesseln zugefügt. Rechnet man das 60procentige Aetznatron ebenfalls in 70procentiges um, so folgt als Resultat dieses Versuches eine Produktion von 100,58 Tonnen Aetznatron von 70 Proc. Na_2O, welche 4,851 Tonnen Chilisalpeter beanspruchten. Zugleich wurden aus den ausgefischten kaustischen Salzen 71,35 Tonnen kaustische Sodaasche zu 46proc. Na_2O erhalten.

Kostenberechnung.

Produktion: 100,58 Tonnen 70proc. Aetznatron zu 200 M. für 1 Tonne . . . . =	20 116,00 M.
71,35 Tonnen 46proc. Sodaasche zu 100 M. für 1 Tonne . . . . =	7 135,00 M.
	27 251,00 M.
Auslagen: 15,5 Tonnen Zinkoxydschlamm mit 38 Proc. Zn zu 240 M. für 1 Tonne Zink . =	1 413,60 M.
Für Dampf, um 50 Beschickungen je 2 Stunden zu blasen . . . . =	33,00 M.
4,851 Tonnen Chilisalpeter zu 300 M. für 1 Tonne =	1 455,40 M.
Auslagen ohne Arbeitslöhne o. dgl. =	2 902,00 M.

An Alkali wurde wiedergewonnen:

100,58 Tonnen Aetznatron von 70 Proc. . . . =	70,4 Tonnen Na_2O
71,35 Tonnen Sodaasche von 46 Proc. . . . =	32,8
Gesammtalkali producirt . . . . =	103,2 Tonnen Na_2O
4,851 Tonnen Salpeter zu 95 Proc. hinterliessen =	1,68
Rest =	101,52 Tonnen Na_2O
Ferner war ursprünglich noch so viel Alkali vorhanden, als dem Chlorgehalt des Zinkschlammes entsprach: 15,5 Tonnen zu 13,818 Proc. $ZnCl_2$ zerstörten . .	0,98 Tonnen Na_2O
Also nachgewiesenes Gesammtalkali =	102,50 Tonnen Na_2O

Die angewendete rothe Lauge enthielt im Durchschnitt auf je 100 Tonnen Na_2O 6,324 Tonnen Na_2S. Bezeichnet man mit x die Anzahl der Tonnen Na_2O, welche aus dem Na_2S durch Ausfällung des Schwefels als ZnS erhalten wurden, so waren ursprünglich $(102,5 - x)$ Tonnen NaO in der rothen Lauge. Die letztere enthielt 6,324 Tonnen Na_2S oder ergab $6,324 \times {}^{31}/_{39}$ Tonnen Na_2O für je 100 Tonnen Gesammtnatron. Also besteht die Proportion: $100 : 6,324 \times {}^{31}/_{39} = (102,5 - x) : x$, daraus $x = 4,895$ Tonnen Na_2O. Es wurde also an Alkali gewonnen:

Aus Chilisalpeter	1,680 Tonnen Na_2O
„ Schwefelnatrium . . .	4,895 „ „
Im Ganzen =	6,575 Tonnen Na_2O

Der Verlust an Alkali durch Bildung von NaCl in Folge des Chlorgehaltes des Zinkschlammes, welcher sich auf 0,98 Tonnen Na_2O beläuft, soll an dieser Stelle nicht in Anrechnung gebracht werden, weil derselbe als enthalten in dem allgemeinen Fabrikationsverlust angesehen werden kann, dessen Betrag sich einer genauen Berechnung entzieht, welcher aber während dieses Versuches nach ungefährer Schätzung 3 bis 4 Tonnen Na_2O betragen haben mag. Es wurden also folgende Beträge an Alkali zurückgewonnen:

4,895 Tonn. Na_2O = 7,0 Tonn. 70proc. Aetznatron zu 200 M. für 1 Tonne = 1400 M.
1,680 „ „ = 2,4 „ „ „ „ „ „ „ = 480 M.
6,575 Tonn. Na_2O = 9,4 Tonn. 70proc. Aetznatron . . . . = 1880 M.

Diese Summe ist also von den obigen 2902 Mark abzuziehen, um die wirklichen Kosten des Versuches ohne Arbeitslöhne zu erhalten, nämlich 1022 Mark. Vertheilt man diese Summe auf die erzeugten 100,58 Tonnen 70procentiges Aetznatron, so kommen auf je 1 Tonne Aetznatron 10,16 Mark. Hierbei zeigt sich, dass die Auslagen für Zink fast genau durch den Werth des gewonnenen Alkalis gedeckt werden.

Zum Vergleich sind noch die wahrscheinlichen Kosten ohne Anwendung von Zink für dieselbe Erzeugung berechnet unter der Annahme, dass die Laugen nach Pauli's Verfahren oxydirt und zur Vollendung der Oxydation Salpeter benutzt worden wäre. Man kann hierbei annehmen, dass man jede Beschickung 4 Stunden blasen muss und die doppelte Menge Chilisalpeter verbraucht.

Auslagen:

Für 100 Kilogrm. MnO_2 (1 Kilogrm. MnO_2 für 1 Tonne Aetznatron angesetzt) = 143 Kilogrm. 70proc. Braunstein zu 120 M. für 1 Tonne	=	17,20 M.
Für Dampf, um 50 Beschickungen je 4 Stunden zu blasen . .	=	66,00 M.
9,702 Tonnen Chilisalpeter zu 300 M. für 1 Tonne	=	2910,60 M.
In Summe		2993,80 M.

An Alkali gewonnen:

9,702 Tonnen 95proc. Salpeter = 3,36 Tonnen Na_2O = 4,8 Tonnen 70proc. Aetznatron zu 200 M.	=	960,00 M.
Bleiben Kosten		2033,80 M.

Vertheilt man diese Kosten über 100 Tonnen Aetznatron weniger 7 Tonnen aus dem Na_2S, also über 93 Tonnen Aetznatron, so kommen auf je 1 Tonne Aetznatron 21,80 Mark. Mithin ergibt der Zinkprocess eine Ersparniss für 1 Tonne 70procentiges Aetznatron für 21,80—10,16 oder 11,64 Mark.

Es blieb nun noch die Frage zu untersuchen, ob es nicht vortheilhafter sei, metallisches Zink in Aetznatronlauge zu lösen, und diese Zinklösung statt des Zinkoxydbreies zu benutzen. Man hatte behauptet, dass der nascirende Wasserstoff beim Auflösen von metallischem Zink in genügend stark kaustischer Sodalauge etwa vorhandenes schwefligsaures und dithionigsaures Natron zu Schwefelnatrium reducire, welches dann sofort zu Schwefelzink und Aetznatron zersetzt werde. Etwa 750 Kubik-

centim. rother Lauge von bekannter Zusammensetzung wurden in einer Porzellanschale $2^1/_2$ Stunden lang mit metallischem Zink in kleinen Stücken gekocht, so dass fortwährend Wasserstoffentwickelung sichtbar war. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Wasser hinzugefügt. Dann wurde die Lauge analysirt. Da das Na_2S nicht ausgefällt war, wurde sie nochmals mit reinem Zink in Tropfen gekocht; da aber das Ausfällen des Schwefelnatriums zu lange dauerte, so wurde breiiges Zinkoxyd zugesetzt, bis alles Na_2S verschwunden war. Die klare Lauge wurde wieder analysirt. Dann wurde die von Schwefelnatrium freie Lauge noch 4 Stunden lang mit reinem Zink unter fortwährend wahrnehmbarer Wasserstoffentwickelung gekocht und wieder analysirt. Folgendes sind die Resultate:

		Rothe Lauge 1,27 sp. G.	Nach $2^1/_2$ Stunden Kochen mit Zn	Nach Ausfällen mit ZnO	Nach 4stünd. Kochen unter nascirendem H
Gesammtnatron, Grm. im Liter		173,60	148.18	169,88	141,67
Auf 100 Grm. Gesammt-Na_2O	Na_2O als NaOH .	54,64	52,30	—	—
	NaCl	15,50	—	—	—
	Na_2SO_4	7,63	7,47	—	7,62
	Na_2SO_3	0,63	0,49	0,76	1,15
	$Na_2S_2O_3$ . . .	6,52	6,91	6.97	6,19
	Na_2S	3,71	1,50	0	0
	Na_2SO_4 berechnet	26,80	23,20	—	20,05
	Na_2SO_4 gefunden	26,94	24,04	—	20,18
	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3	4,24	—	—	—
	Na_4FeCy_6 . . .	0,63	—	—	—
	O zur Oxydation .	5,57	4,05	—	2,60

Der nascirende Wasserstoff greift somit das schwefligsaure Natron gar nicht an und wirkt auch auf das dithionigsaure Natron nur in höchst untergeordneter Weise ein, indem etwas Schwefel abgespalten wird und schwefligsaures Natron zurückbleibt. Das Auflösen des metallischen Zinkes in Aetznatronlauge ist eine unangenehme und Zeit raubende Arbeit. Es überzieht sich leicht mit einer Schicht von Schwefelzink, welche die weitere Lösung sehr erschwert. Die Benutzung des Zinkoxydes scheint daher im Vergleich mit der des metallischen Zinkes unbedingt den Vorzug zu verdienen. Aber das Zinkoxyd muss im Zustande feiner Vertheilung angewendet werden.

Nach Mittheilung von H. Schäppi[1]) ist das englische Patent (1878. Nr. 2203; vgl. J. 1880. 277) von Parnell und Simpson für ungiltig erklärt. Gelegentlich dieses Patentstreites wurden von Schäppi kaustische Sodalösungen von verschiedener Concentration

1) Chem. Zeit. 1882 S. 1010.

durch Lösen von 70proc. caust. Soda hergestellt und mit $^1/_{10}$ Jodlösung direkt auf Sulfit geprüft. Es war dieses stets in unbedeutenden Mengen vorhanden, wurde aber bei den Versuchen berücksichtigt. Die Lösungen wurden dann mit Hyposulfit versetzt, und zwar bald mit mehr, bald mit weniger, als in den bestimmten Lösungen vorhanden, für die Parnell's Process bestimmt ist. Wenn nun Hyposulfit überhaupt zersetzt wird, so wird es entweder zu Sulfid reducirt, oder in Sulfit und Sulfid gespalten. Welche der beiden Reactionen vor sich geht, muss durch Titriren der Lösung mit $^1/_{10}$ Jodlösung vor und nach dem Behandeln mit granulirtem Zink entschieden werden können, nach den Gleichungen: $Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 4H_2 = 2Na_2S + 5H_2O$ und $2Na_2S + 2Zn(ONa)_2 = 2ZnS + 4Na_2O$, ferner bei Spaltung in Sulfid und Sulfit: $Na_2S_2O_3 + Zn = Na_2SO_3 + ZnS$ bez. $NaO,S_2O_2 + Zn = NaO,SO_2 + ZnS$. Die Einwirkung von Jod auf Hyposulfit und Sulfit ist: $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$ und $Na_2SO_3 + H_2O + J_2 = 2HJ + Na_2SO_4$.

Geht die 1. Gleichung vor sich, so verschwindet der ganze Schwefel, d. h. bei theilweise eintretender Reaction wird man nach dem Versuche weniger Jod zum Titriren derselben Menge Lösung brauchen. Geht aber die Spaltung vor sich, so bildet sich aus je einem Mol. Hyposulfit ein Mol. Sulfit, und man braucht nach dem Versuche die doppelte Menge Jod wie vor demselben. Eine Lösung von 1,35 spec. Gew. wurde z. B. mit 20 Grm. krystallisirtem Hyposulfit auf 1 Liter versetzt, 25 Kubikcentim. davon mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$ Jodlösung titrirt, dabei 10,5 Kubikcentim. gebraucht (nach Abzug von 0,4 Kubikcentim., die vor Zusatz von Hyposulfit gebraucht wurden). 250 Kubikcentim. dieser caustischen Sodalösung wurden in eine kleine Eisenschale gegossen, mit so viel granulirtem Zink versetzt, dass dieses eben etwas über die Flüssigkeit hinausragte und in unabhängigen Versuchen 1, 3 und 7 Stunden unter oftem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, so dass die Concentration möglichst dieselbe blieb. Nach dem Versuche wurde nach gutem Auswaschen auf 1 Liter verdünnt, je 100 Kubikcentim. mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung titrirt. Weiter wurde durch Titriren mit Ferrocyankalium in stark salzsaurer Lösung die Gesammtmenge des während des Versuches gelösten Zink bestimmt.

Dauer des Versuches in Stunden	Jodlösung vor dem Versuche in Kubikcentim.	Jodlösung nach dem Versuche in Kubikcentim.	Gelöstes Zink in Grm.
1	10,5	17,0	6,2
3	10,5	19,0	11,3
7	10,5	19,6	16,6

Da nach dem Versuche mehr Jodlösung gebraucht wird, so ist nicht Reduction, sondern Spaltung eingetreten. Wäre die Spaltung eine durchgehende gewesen, so hätten nach dem Versuche 21 Kubikcentim. Jodlösung gebraucht werden müssen. Im ersten Falle wurden nur 17 Kubikcentim. verbraucht, d. h. 6,5 mehr als zu Anfang, oder, da das Sulfit doppelt so viel Jod braucht: 13 Kubikcentim. Jodlösung für Sulfit,

Kubikcentim. Jodlösung für Hyposulfit, was einer Zersetzung von 62 oc. entspricht, oder, was dasselbe ist, es sind nur 31 Proc. des Hypolfitschwefels als Zinksulfid entfernt worden. Nach 3 Stunden wurden , nach 7 Stunden 43 Proc. dieses Schwefels entfernt.

Je weniger Hyposulfit in Lösung ist, um so weniger leicht wird es rsetzt. In Laugen, wie sie Parnell verwenden muss, ist der Einfluss s Zinkes auf Hyposulfit praktisch ohne Werth, da man das Zink selten nger als 3 bis 4 Stunden auf die Laugen einwirken lässt.

Es handelte sich schliesslich noch um die Reduction von Sulfit, da arnell auch dieses zu reduciren behauptet. Eine Lösung von 70 roc. caustischer Soda wurde mit Schwefligsäurewasser versetzt, auf ,20 spec. Gew. gebracht und gleicherweise wie oben mit Zink behandelt: $_{10}$ Jodlösung vor dem Versuche 41,7, $^1/_{10}$ Jodlösung nach dem Versuche 40,8. Der Versuch dauerte eine Stunde, und es lösten sich 7,1 rm. Zink. Es würde wohl gewagt sein, die kleine Abnahme des Sulites einer Reduction zuzuschreiben, da die Lösung völlig klar blieb und ich kein Zinksulfid als Trübung zeigte.

G. Lunge (vergl. S. 335) bemerkt dazu, dass auch nach anderseitiger Auskunft das Sulfit gar nicht, das Thiosulfat in alkalischer Lösung nur theilweise durch Zink zersetzt wird ($Na_2S_2O_3 + Zn = Na_2SO_3 + ZnS$). Für gewöhnliche Sodalaugen ist das Verfahren jedenfalls zu theuer, da das Zink verloren geht. Bei kaustischer Soda muss man bedenken, dass keinesfalls aller Salpeter, vielmehr nur etwa die Hälfte des früher gebrauchten erspart wird. Namentlich zeigen sich Schwierigkeiten bei starkem Schwefelgehalte, z. B. in den rothen Mutterlaugen. Dagegen ist das Parnell'sche Verfahren am Platze für die Fabrikation von höchstgrädiger, 76procentiger kaustischer Soda (= 128 deutsche Grad), welche für jeden Grad einen höheren Preis als die 70procentige erzielt und die Mehrkosten reichlich lohnt. In der That benutzen mehrere westenglische Fabriken das Verfahren zu diesem Zwecke, während andere — darunter die bekannte Greenbank Alkali Company — 76procentiges Aetznatron nach einem anderen Verfahren, aber auch mit Benutzung von Zink, darstellen. Dass man mit Zinkoxyd dasselbe wie mit metallischem Zink erreiche, oder gar noch besser damit führe, hat die Erfahrung widerlegt.

Parnell[1]) untersuchte die Wirkung der Nitrate auf Alkalisulfide und fand, entgegen der bisherigen Annahme, dass Salpeter Schwefelnatrium nicht unter Bildung von Ammoniak reducirt. Lunge[2]) stellt diesbezügliche Versuche in Aussicht.

Die Zerstörung der Cyanverbindungen in der Rohlauge schien nach Lunge durch das Verfahren von Hurter (J. 1880. 285) endgültig erreicht worden zu sein. Leider hat sich dieses interessante Verfahren als zu umständlich und kostspielig für gewöhnliche Soda er-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 133.
2) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 419.

wiesen und lohnt nur für die raffinirte Soda, welche in England doch der Ammoniaksoda gegenüber kaum aufkommen kann; es ist daher auch auf die Fabrik von Gaskell, Deacon und Comp. beschränkt geblieben. Die grosse Schwierigkeit bleibt immer das Auftreten von Krusten in den Röhren des Ueberhitzers, welche ungefähr folgende Zusammensetzung zeigen: 40 bis 50 Proc. Natriumsilicat, 30 bis 40 Proc. Natriumcarbonat, 14 bis 17 Proc. Wasser und ein wenig Schwefeleisen. Durch blosses Carbonisiren der Laugen vor dem Ueberhitzen lässt sich die Krustenbildung im Ueberhitzer nicht vollständig beseitigen, wohl aber (n. d. E. P. Nr. 1161 von E. Carey, H. Gaskell u. F. Hurter) durch Zusatz einer Auflösung von Bauxit in Aetzlauge (also unreinem Natriumaluminat) vor Einleitung der Kohlensäure; es wird dann alle Kieselsäure beim Carbonisiren in Form eines Natrium-Aluminiumsilicates ausgeschieden bis auf kaum merkliche Spuren, welche in Lösung bleiben. Die Lauge wird darauf filtrirt, die überschüssige Kohlensäure darin mit Aetzlauge neutralisirt und nun die Flüssigkeit durch die Röhren des Ueberhitzers gepresst. Jetzt folgt eine Behandlung mit Luft, um das Schwefeleisen abzuscheiden, worauf man filtrirt, in Pfannen mit Unterfeuer concentrirt und zuletzt noch mit einer Dampfschlange eindampft. So erhält man ein ausgezeichnet weisses, reines, Wasser haltiges Salz, welches theilweise als solches verkauft, theilweise calcinirt und als raffinirtes Alkali verkauft, theilweise zur direkten Bicarbonatfabrikation verwendet wird. Ein Uebelstand ist es, dass bei dem geringsten Versehen in den beschriebenen, ziemlich umständlichen Operationen die Farbe des Salzes doch gelb ausfällt, namentlich wenn die Laugen Arsen haltig sind.

Wie H. Schäppi (vgl. S. 259) berichtet, werden zur Herstellung von Bicarbonat diese gereinigten klaren Laugen mit indirektem Dampfe und mit Benutzung eines Rührwerkes eingedampft, wobei Sodamonohydrat ($Na_2CO_3.H_2O$) in feinen Krystallnadeln sich ausscheidet. Diese werden ausgefischt, in einer Schleuder von Lauge befreit und durch Ausstreuen auf dem Boden an der Luft völlig getrocknet. Das Ausbreiten hat noch den Zweck, das von einer Spur Eisensulfid etwas graue Salz zu oxydiren und völlig weiss zu erhalten. Das Monohydrat enthält Spuren von Chlorid, Sulfat und Eisensalz. Es wird direkt in rotirende Cylinder beschickt, durch deren Lagerzapfen ein Kohlensäurestrom geleitet werden kann. Die Kohlensäure wird rasch und unter grosser Erhitzung (bis 90°) absorbirt und angesaugt. Wird die Absorption langsamer, so muss das noch feuchte Bicarbonat getrocknet werden, was durch eine einfache Röhrenleitung geschieht, die auf der einen Seite des Cylinders etwa 9 Meter in die Höhe geht und auf der anderen wieder absteigt. Die warme Kohlensäure steigt auf der einen Seite mit Dampf beladen in die Höhe und sinkt auf der anderen in durch Luft gekühlten Röhren in den Cylinder zurück. Durch die Abkühlung wird der Dampf condensirt und durch einen geeigneten Wasserverschluss abfliessen gelassen. Die ganze Carbonisation dauert etwa 6 Stunden.

Das Bicarbonat wird noch heiss entleert, sofort gemahlen, verpackt und enthält im Fasse 49 bis 51 Proc. Kohlensäure.

Schäppi meint ferner, dass eine Fabrik, welche das combinirte Verfahren von Schaffner und Helbig (S. 322) verwenden wollte, ein sehr grosses Kapital gebrauchen würde, und sollte es dazu kommen, dass eine Leblancsodafabrik nur bestehen kann, wenn sie mit Ammoniaksoda vereinigt wird, so würden nur wenige der jetzigen Firmen Englands weiterbestehen können. In Widnes würde man allenfalls auf einen solchen Fall vorbereitet sein, da eine kürzlich gegründete Gesellschaft Salzsoole von Northwich nach Widnes bringen will.

Derselbe gibt ferner aus dem Report der Alcali association Englands folgende statistische Uebersichten:

Gesammtproduktion Englands in Tonnen.

Produkte	1878	Zunahme 1878/79 Proc.	1879	Zunahme 1879/80 Proc.	1880	Zu- u. Abnahme 1880/81 Proc.	1881
…tztes Chlornatrium	568 542	8,3	615 287	13,7	700 016	—2,5	675 099
…carbonat, 48-proc.	207 992	18.3	246 209	15,7	384 893	—9,1	259 087
…stalle $Na_2CO_3 + 10H_2O$	170 872	8,4	185 319	4,1	192 926	+5,3	203 773
…t. Soda, 60-proc.	84 612	2,2	86 511	22,9	106 384	+1,8	108 310
…orkalk	105 044	9,8	115 290	14,2	131 606	+3,2	135 826
…arbonat	11 756	11.3	13 083	3,4	13 539	—5,1	12 853
Summa	1 148 818		1 261 699		1 429 364		1 394 948

Ausfuhr aus England in Tonnen.

Nach	Sodacarbonat 48-proc. 1880	1881	Caust. Soda 60-proc. 1880	1881	Krystalle 1880	1881	Bicarbonat 1880	1881	Chlorkalk 1880	1881
…nkreich	2832	1842	5440	5518	3050	1958	234	388	10299	9825
…utschland	18338	18188	6016	5886	17985	18104	452	536	8806	8501
…ssland	7787	8180	7721	9388	1805	2150	220	284	3445	3203
…anien	862	1199	7213	9450	562	682	126	218	530	575
…lland	2835	2507	4594	2250	12460	13564	153	158	2619	1845
…lgien	7431	5780	1631	1821	2914	2687	66	64	6626	7124
…ien	4793	3665	2453	3267	2314	1831	193	257	2284	2585
…hr. Europa	11593	12724	2840	3531	12377	15302	151	206	3453	2980
…ein. Staaten und Canada	130036	112976	22878	25791	18887	23425	1944	2229	31857	40624
…s. Afrika, …damerika, …stralien	5658	6985	5377	5695	2753	3981	704	1046	620	374
…Export	192165	174046	66163	72597	75107	83684	4243	5386	70539	77636
…ahme und …ahme der …fuhr	— 18019		+ 6434		+ 8577		+ 1143		+ 7097	
… England …bst verbraucht	92728	85041	40221	35713	117819	120089	9296	7467	61067	58190
…ammt-produktion	284893	259087	106384	108310	192926	203773	13539	12853	131606	135826

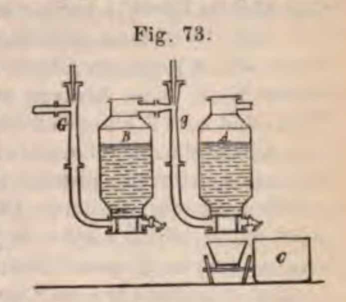
Verarbeitung der Sodarückstände. Chance[1]) im Anschluss an seine Mittheilungen über die Schwefelregene (S. 358) folgende im Juni 1882 ausgeführte Analysen von Soda ständen:

Fabriken	Gaskell, Deacon and Co., Widnes	British Alkali Co., Widnes	Netham Chemical Co., Bristol	Radcliffe Chemical Co., Manchester	Jas. Muspratt and Sons, Widnes	Jarrow Chemical Co., South Shields	C. Tennant and Co., St. Rollox, Glasgow	J. C. Gamble and Sons, St. Helens	
	Re-volver	Re-volver	Re-volver	Re-volver	Hand	Re-volver	Re-volver	Hand	
Soda-Mischung:									
Sulfat . . .	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	—	100,0	10(
Kalkstein . .	86,0	86,0	95,5	105,0	—	100,0	—	105,0	10
Kohle . . .	40 bis 42	40,0	53,4	33,33	—	57,0	—	57,5	65
Schwefel:									
Gesammt i. Rückst.	26,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17
„ gewinnbar	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17,59	17,17	15
„ „ Proc.	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90
Sodarückstand									
Natriumcarbonat .	3,16	2,57	—	0,45	—	—	—	3,69	1
„ oxyd . .	—	—	1,47	—	—	—	1,17	—	-
„ hydrat .	—	—	—	—	—	1,88	—	—	-
Calciumcarbonat .	21,19	28,10	20,07	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38
„ hydrat .	Spur	—	5,92	7,62	—	8,60	4,90	8,89	9
„ sulfid . .	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35
„ thiosulfat	1,07	—	—	—	—	—	1,19	2,85	1
„ sulfit . .	Spur	—	—	—	—	—	—	—	-
„ sulfat . .	Spur	—	Spur	—	3,76	—	2,13	0,91	-
„ silicat .	3,53	1,47	—	—	—	2,96	—	4,19	-
Kohlenstoff . .	7,20	9,62	13,69	0,30	5,72	12,33	8,03	5,86	6,
Magnesium-carbonat	—	—	—	—	—	—	1,35	0,98	-
„ oxyd .	—	—	0,60	—	0,42	2,13	—	—	-
Thonerde . . .	1,02	0,74	1,98	—	2,45	2,13	8,62	1,01	0,
Eisensulfid . .	1,65	1,16	1,16	3,74	—	0,29	0,70	2,16	2,
„ sesquioxyd .	—	—	—	—	1,64	—	—	—	-
Kieselsäure, geb.	—	—	1,50	—	—	—	—	—	1.
Sand	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	2.
Gesammt	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99
Wassergehalt des frischen Rückstandes . . .	29,20	29,41	27,50	—	—	—	—	—	30

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 266.

Die Regeneration von Schwefel und Kalkstein aus Sodarückständen bespricht C. Opl[1]). Das neben Kalk und Koks die Hauptmasse der Sodarückstände bildende Schwefelcalcium kann nach der Formel $CaS + H_2S = H_2CaS_2$ bez. $CaS + HS = CaS,HS$ leicht in Lösung gebracht werden, wenn in einen Schlamm von Sodarückständen Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Man erhält hierbei eine Lauge von Calciumsulfhydrat, H_2CaS_2, welche leicht von dem unlöslich gebliebenen kohlensauren Kalk und den Koks getrennt werden kann. Diese Calciumsulfhydratlauge enthält nun nahezu allen Schwefel der Rückstände — bloss der an Eisen gebundene Schwefel geht hierbei nicht in Lösung — und kann nun einestheils verwendet werden, um den Schwefelwasserstoff zum Aufschliessen frischer Rückstände zu erzeugen, indem nach der Gleichung $H_2CaS_2 + H_2CO_3 = CaCO_3 + 2H_2S$ diese Lauge mit Kohlensäure in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoff zerlegt wird; anderentheils kann durch Oxydation mit Luft leicht daraus eine Schwefellauge in der Zusammensetzung, wie sie bei dem Mond- oder Schaffner'schen Verfahren erhalten wird, erzeugt werden, welche beim Zersetzen mit Salzsäure Schwefel liefert. Die Aufschliessung der Sodarückstände geschieht in einem hohen Gefässe *A* (Fig. 73) mit Siebboden, Deckel und Boden zum Oeffnen eingerichtet, indem durch den mit 2 bis 3 Th. Wasser versetzten Rückständeschlamm die Schwefelwasserstoff haltigen Gase mittels eines Körting'schen Gebläses *g* hindurch getrieben werden. Der Sodarückstandschlamm absorbirt begierig Schwefelwasserstoff und bildet eine Lauge von H_2CaS_2. Nach vollständiger Aufschliessung wird die Lauge in das Gefäss *C* abgelassen, der Boden geöffnet und der Rückstand, bestehend aus Kalkstein, Koks und dergl. entfernt. Er beträgt 33 bis 35 Proc. der feuchten Rückstände. Die Lauge, welche doppelt so viel Schwefel enthält, als im Rückstand enthalten war, dient zur Hälfte zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff, welches zum Aufschliessen neuer Rückstände verwendet wird. Die Erzeugung von H_2S geschieht in einem ähnlichen Apparat *B*, indem Kohlensäure mittels des Körting'schen Gebläses *G* durch die Flüssigkeit getrieben wird. Als Kohlensäure dienen die Rauchgase der Sodaschmelzöfen (vgl. J. 1880. 274). Der gefällte kohlensaure Kalk ist vollständig rein und kann zum Sodaprocess wieder verwendet werden. Die zweite Hälfte der Schwefellauge wird mit Luft so weit oxydirt, dass eine normale Schwefellauge entsteht, aus welcher Salzsäure allen Schwefel ausfällt. Wenn die Oxydation der Schwefellauge gut geleitet wird, so gelingt es mit 2,5 Th. Salzsäure 1 Th.

Fig. 73.



1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. *37.

Schwefel zu fällen, so dass es möglich ist, mit $^1/_3$ der erzeugten Salzsäure allen Schwefel zu regeneriren, welcher für die Soda erforderlich ist; $^2/_3$ der Salzsäure bleiben für Chlorerzeugung und andere Verwendung übrig. Wie vollständig die Aufschliessung der Sodarückstände mit Schwefelwasserstoff ist, ergab folgender Versuch: 100 Grm. feuchter Rückstand mit 71,1 Proc. Trockengehalt, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, ergab eine Lauge entsprechend 14,26 Grm. Schwefel und im Rückstand noch 0,20 Grm. Schwefel, somit ein Ausbringen von 98,6 Proc.

Wenn es nicht darauf ankommt, reinen Kalkstein zu erzeugen, so kann das Verfahren dadurch vereinfacht werden, dass man beide Processe in einem Apparat vor sich gehen lässt, indem man Kohlensäure direkt auf in Wasser suspendirte Sodarückstände einwirken lässt. Kohlensäure zersetzt das Schwefelcalcium und gibt Schwefelwasserstoff, welcher von dem noch vorhandenen Sodaschlamm bezieh. CaS aufgenommen wird und eine Lauge von H_2CaS_2 bildet. Diese Lauge wird mit Luft oxydirt, so dass Salzsäure allen Schwefel ausfällt. Nach der Formel $2CaS + H_2CO_3 = CaCO_3 + H_2CaS_2$ werden auf diese Weise aus den Sodarückständen die Hälfte des an Schwefel gebundenen Calciums und der ganze Schwefel gewonnen. Ein Versuch ergab 98 Proc. Schwefel in Lösung, so dass der Aufschluss der Rückstände vollständig ist. Der Rückstand besteht ausser den Verunreinigungen, als Koks, Thonerde, Kieselsäure, Eisen o. dgl., der Hauptmasse nach aus kohlensaurem Kalk; eine Analyse ergab noch 95 Proc. $CaCO_3$ und ist dieser Rückstand statt Kalkstein noch gut zur Sodaschmelze verwendbar.

Ueber Mond's Schwefelregenération hat H. Schäppi[1]) folgende Versuche angestellt. Es handelte sich zunächst darum, zu entscheiden, ob die verdünnte Chlorcalciumlösung von den Schwefelfiltern nicht mit Vortheil wieder in der Laugerei benutzt werden könnte, ob eine verdünnte Hyposulfitlösung, wie sie beim Zersetzen überblasener Laugen erhalten wird, sich zum Extrahiren des oxydirten Rückstandes nicht ebenso gut oder besser eignen würde als das oft $^1/_4$ der Gesammtfabrikationskosten des Schwefels ausmachende Wasser. Eine frische Probe oxydirten Rückstandes wurde gut gemischt, je 1 Kilogrm. davon in 4 verschiedene Gefässe gebracht und mit 1,5 Liter Wasser, verdünnter Chlorcalciumlauge oder verdünnter Hyposulfitlösung einzeln auf 90° erwärmt, übergossen und 2 Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Es wurde dann je eine Probe filtrirt und 20 Kubikcentim. davon mit 0,1-Jod titrirt, wobei gebraucht wurden:

	1. Versuch	2. Versuch
Wässerige Lösung	55 Kubikcentim.	49 Kubikcentim.
Verdünnte Chlorcalciumlauge	55 „	48 „
Verdünnte Hyposulfitlösung, nach Abzug von 4 Kubikcentim. 0,1-Jodlösung, welche von 20 Kubikcentim. vor dem Versuche verbraucht wurden . . .	58 „	53 „

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 341.

Somit zeigt sich, dass Chlorcalciumlauge ebenso gut als Wasser und allfällig darin vorhandenes Hyposulfit dem Lösen nur fördernd sein kann. Der Anwendung dieser Chlorcalciumlauge stehen zwei Schwierigkeiten im Wege und zwar, dass man die Schwefellauge sehr sorgfältig zersetzen und Säureüberschuss vermeiden muss, weil sonst beim Zusammenbringen von Rückstand und saurer Lösung Schwefelwasserstoff sich bildet; ferner dass die Chlorcalciumlauge von Anfang an ein spec. Gew. von 4 bis 8° Tw. hat, weshalb sie in der Laugerei getrennt von der aus Wasser bereiteten Schwefellauge gehalten werden muss; es liesse sich dies nur in dem Falle anwenden, wo man mit zwei besonderen getrennten Laugereien arbeiten könnte, wovon die eine mit Chlorcalciumlösung, die andere mit Wasser arbeiten würde.

Es wurde dann weiter versucht, dem Rükstande, dem man mit Oxydiren und Laugen nicht mehr beikommen kann, alles Sulfid zu entziehen; dies wurde mit einer Lösung von Kochsalz und Magnesiumsulfat (in Aequivalenten gemischt) erreicht und die Einwirkung als eine äusserst rasche befunden. Gleiche Mengen oxydirten Rückstandes wurden abgewogen und mit gleichen Volumen kalten Wassers, mit Wasser von 80° und mit einer wässerigen Lösung von 246 Grm. krystallisirtem schwefelsaurem Magnesium und 117 Grm. Chlornatrium einzeln übergossen und 2 Stunden stehen gelassen. Gleiche Mengen der filtrirten Lösungen brauchen dann 0,1-Jodlösung:

Kaltes Wasser	9,5	Kubikcentim.
Heisses Wasser	15,5	"
Magnesiumsulfatlösung	176,0	"

Letztere Lösung enthielt schon nach 10 Minuten nur noch eine Spur Sulfat. Die Umsetzung wird nach folgender Gleichung verlaufen:

$MgSO_4 + 2NaCl + CaS = CaSO_4 + MgCl_2 + Na_2S$ oder $MgSO_4 + CaS = CaSO_4 + MgS$ und $MgS + 2NaCl = MgCl_2 + Na_2S$.

Damit kein Schwefelwasserstoffgeruch auftritt, muss Kochsalz etwas im Ueberschuss sein. Frischer Rückstand, mit überschüssiger Salzlösung behandelt, gibt nach 10 Minuten und nach 1 Stunde fast dasselbe Resultat, und zwar nach 10 Minuten 31 Kubikcentim. und nach 1 Stunde 33 Kubikcentim. 0,1-Jodlösung. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass sich diese Mischung, oder eine Mischung von Chlormagnesium und Natriumsulfat im Grossen anwenden liesse.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur des Lösungsmittels auf die Löslichkeit der Schwefelcalciumverbindungen wurde oxydirter Rückstand gut gemischt, gleiche Mengen abgewogen, gleichzeitig mit Wasser von verschiedenen Temperaturen übergossen und je $^1/_2$ Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen; das Ganze, Rückstand und Lösung, wurde dann auf je dasselbe Volumen verdünnt und eine Probe filtrirt. Es wurde Wasser von 15°, 60°, 95°, 100° angewendet und bei siedendem Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht. In den filtrirten Proben wurde für 20 Kubikcentim. bestimmt: 1) Hyposulfit nach Ausfällen der Sulfide mit Zink, 2) die Gesammtjodmenge zum

Titriren von Sulfid und Hyposulfit zusammen und gleichzeitig Hyd sulfid mit Sodalösung und 3) das spec. Gew. Die erhaltenen Result sind in Kubikcentim. 0,1-Jodlösung angegeben:

Wasser von	15°	60°	95°	100°
Gesammtjodmenge	21	27	33	35
Jod für Hyposulfit	20	20	20	20
Jod für Hydrosulfid	0	0	1	1,5
Specifisches Gewicht . . .	1,029	1,031	1,032	1,033

Kaltes Wasser löst somit, selbst bei längerer Einwirkung nur u bedeutend Sulfide, hauptsächlich nur Hyposulfit und zwar dieses kurzer Zeit so vollständig wie heisses Wasser. Je heisser das Wass zum Auslaugen angewendet wird, um so mehr Sulfide werden gelö Das Hyposulfit hat den wesentlichen Einfluss auf das spec. Gew. d Laugen, die Sulfide verändern dasselbe nur unbedeutend:

Sp. Gew.	Sulfid	Hyposulfit	Sp. Gew.	Sulfid	Hyposulfit
	in Kubikcent. 0,1-Jodlösung			in Kubikcent. 0,1-Jodlösu	
1,080	7,7	3,3	1,069	8,1	3,0
1,081	9,9	3,4	1,075	8,8	3,2
1,081	10,4	3,4	1,078	7,0	3,7
1,081	11,0	3,4	1,089	8,8	4,4
1,081	11,5	3,4	1,090	6,0	4,6
1,081	12,1	3,4	1,094	4,5	6,1
			1,105	5,8	6,6

Diese Analysen zeigen, dass bei constant bleibendem Hyposulfit spec. Gew. unbedeutend wechselt, trotz ziemlich grossen Schwankung der Sulfide. Calciumhydrosulfid wird nur von Sulfid haltigen Lösung aufgenommen und findet sich vorzugsweise in unterblasenen Laug weniger in überblasenen.

Um den Einfluss der Zeit auf die Lösung der Calciumsulfide oxydirtem Rückstande festzustellen, wurde oxydirter Sodarückstand Wasser von 90° übergossen, so dass dieser etwa 2 Kubikcentim. h mit Flüssigkeit überdeckt war; das Ganze wurde im Wasserbad 90° gehalten und das verdampfende Wasser oft ersetzt. Jede $^1/_2$ Stu wurde eine Probe von 20 Kubikcentim. gezogen mit der Vorsicht, v her sorgfältig bis zu einer zu Anfang des Versuches am Rande Schale gemachten Marke Wasser nachzufüllen. In der jeweiligen Pr wurde Sulfid, Hyposulfit und Hydrosulfid bestimmt und die Result in Kubikcentim. 0,1-Jodlösung angegeben:

	Probe sofort	$^1/_2$ Stunde	$^2/_2$	$^3/_2$	$^4/_2$	$^5/_2$	Nach Erkal
Sulfid . .	1,0	6,0	13,0	19,0	22,5	25,5	29,9
Hyposulfit .	10,0	14,5	14,0	13,5	13,5	13,0	13,0
Hydrosulfid	0	1,0	1,5	2,5	4,0	4,0	4,5

Das Hyposulfit geht in der ersten halben Stunde vollständig in Lösu das Sulfid nimmt mit der Zeit zu, unbeeinflusst durch den Verlust halbstündig gezogenen Probe; das Hydrosulfid geht erst in L wenn beträchtlich Sulfid gelöst ist.

Schäppi behandelte ferner Schwefellaugen vorsichtig nach und nach mit kleinen Mengen Salzsäure von 5° Tw. und beobachtete die Zersetzung, welche dabei periodisch vor sich ging. Es sollte entschieden werden, ob bei ungenügendem Säurezusatz nur Sulfid oder beides, Sulfid und Hyposulfit zugleich, zersetzt werde. Kalte Lauge wurde nach und nach mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die Gelbfärbung verschwand; dabei wurde nach jedem Säurezusatz eine Probe gezogen und analysirt. Die Resultate sind in Proc. Schwefel angegeben, d. h. Grm. in Kubikcentim.:

	Anfängliche Lauge	Nach zunehmendem Säurezusatz I	II	III	IV
Schwefel als Sulfid (CaS_2)	2,11	1,82	0,93	0,48	0
„ „ Hydrosulfid	0,64	0,16	0,16	0,08	0
„ „ Hyposulfit	2,05	1,79	1,66	1,60	1,60
				schwach gelblich	farblos

Heisse Lauge wurde auf dem Wasserbad auf 70° gehalten und wie oben mit Salzsäure behandelt, bis die Lösung farblos war:

	Anfängliche Lauge	Schliesslich farblose Lauge
Schwefel als Sulfid	2,78	0
„ „ Hydrosulfid	0,40	0
„ „ Hyposulfit	2,11	1,79

Die Salzsäure zersetzt somit vor Allem Sulfide und nur wenig Hyposulfit; letzteres wahrscheinlich nur, weil man die Salzsäure nicht vorsichtig genug zusetzen kann. Hätte ich weit grössere Mengen Lauge angewendet, so würde ich die Säure verhältnissmässig langsamer haben zusetzen können und jedenfalls eine noch begrenztere Zersetzung des Hyposulfites erreicht haben. Aus diesem Versuch geht weiter hervor, dass man bei der Zersetzung der Schwefellauge darauf achten muss, dass Lauge und Säure sofort innig gemischt werden, so dass weder Lauge, noch Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Man erhält dann eine viel vollständigere Zersetzung und vermeidet Verluste durch entweichenden Schwefelwasserstoff, welche man ohne derartige Mischung von Lauge und Säure selbst bei stark überblasenen Laugen nicht verhindern kann. Wie man die Laugen im Grossen innig vermischen kann, soll unten erklärt werden.

Bei der Oxydation von Sodarückstand bildet sich eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfit; durch Digeriren von schwefligsaurem Kalk ergab sich, dass nur stark Sulfid haltige (unterblasene) Laugen einen merklichen Einfluss auf diesen ausüben und ihn in kleinen, praktisch unbedeutenden Mengen lösen.

Der Inhalt der einzelnen, von einander unabhängigen Oxydationskasten bei Mond's System wird nach 9 bis 12stündiger Oxydation mit [illegible]sser [illegible]acher Lauge bedeckt und diese entweder sofort, oder [illegible] abgelassen. Ist ein Kasten mit Wasser oder [illegible]rchgeh[illegible]cher Zusammensetzung gefüllt

und aller Rückstand überdeckt, so ist nicht nur die Stärke der Lauge in verschiedenen Höhen eine wechselnde, nach oben abnehmende, sondern auch die chemische Zusammensetzung ist eine völlig verschiedene. Proben, welche zur Feststellung dieser Thatsache in verschiedenen Höhen des Kastens gezogen wurden, zeigten, dass die Lauge um so reicher an Hyposulfit ist, je tiefer, dagegen um so reicher an Sulfid ist, je höher im Kasten sie liegt: je 5 Kubikcentim. Lauge erforderten 0,1-Jodlösung:

	Lösung zu unterst	Lösung in der Mitte	Lösung oben
Sulfid	54,0	50,3	31,5
Hyposulfit	8,5	3,2	2,0
Spec. Gewicht . . .	1,058	1,033	1,020

Der Rückstand wird demnach am Boden des Kastens vorzugsweise oxydirt. Dass dies wirklich der Fall ist, folgt noch aus folgendem Versuche: Ein Kasteninhalt wurde 5mal je 14 Stunden oxydirt und 2 Stunden ausgelaugt, dann aus dem Kasten entleert und vom Rückstande in verschiedenen Tiefen und an verschiedenen Stellen möglichst gute Durchschnittsproben gezogen und auf als Calciumsulfid vorhandenen Schwefel geprüft; die Resultate bedeuten Proc. Schwefel:

	Entlang den Seitenwänden etwa 10 bis 20 Centim. vom Rande	Mitte des Kastens
Unten im Kasten 20 bis 30 Centim. vom Boden	5,8	7,8
Halbe Höhe des Kastens	6,6	11,6
Oben im Kasten, 20 bis 30 Centim. unter der Oberfläche	7,0	10,8

Der Rückstand am Boden und entlang den Seitenwänden des Kastens wird demnach am schnellsten oxydirt, während in der Mitte eine verhältnissmässig langsamere Zersetzung vor sich geht. Der Rückstand enthielt anfangs 16 bis 20 Proc. Schwefel als Sulfid.

Die Schwefellauge soll nach Mond so zusammengesetzt sein, dass beim Zersetzen derselben mit Salzsäure auf je ein Mol. SO_2 2 Mol. Schwefelwasserstoff frei werden; man hält die Lösung am besten etwas überblasen, doch so wenig wie möglich, weil mit weiter zunehmendem Hyposulfitüberschuss die Produktion abnimmt, während die bezüglichen Kosten sich mehren, da man weit grössere Mengen Wasser zu bewältigen hat und mehr Dampfkraft zum Oxydiren benutzen muss. Bei möglichst regelmässiger Arbeit und verschieden stark überblasenen Lösungen wurden im Durchschnitt einer Woche erhalten:

Druck am Gebläse	Menge der Lauge (relativ)	Gesammtschwefel	Theoret. Verlust an Schwefel	Produktion in 100 Kilogrm.
4,0 Centim.	1,0	5,38 Proc.	0,25 Proc.	246
8,0	1,5	5,24	0,95	232
8,0	1,6	4,90	0,90	231

Gewöhnlich nimmt man an, nur die Hälfte des im Hyposulfitüberschuss enthaltenen Schwefels gehe beim Zersetzen verloren. Im Gegensatz dazu findet Schäppi, dass man fast allen im Hyposulfitüberschuss enthaltenen Schwefel verloren geben muss, da sich Hyposulfit

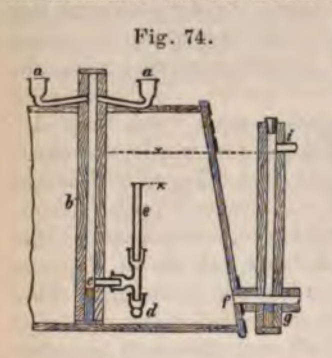
mit Salzsäure in so verdünnten Lösungen, gleichviel, ob heiss oder kalt, nur schwierig und langsam zersetzt, so dass sein Schwefel sich in der Zeit, während welcher die Lösung im Zersetzer und im Filter liegt, nur in unbedeutender Menge ausscheiden kann. Nimmt man z. B. eine Probe der von den Schwefelfiltern abfliessenden Chlorcalciumlauge und lässt sie einige Stunden stehen, so scheidet sich reichlich Schwefel ab. Es geht daraus hervor, wie wichtig es ist, nur auf schwach überblasene Lösungen zu arbeiten.

Diese Versuche ergeben folgende Hauptregeln für den Betrieb: 1) Je länger man Lauge und oxydirten Rückstand in Berührung lässt, um so mehr Sulfid löst sich, um so stärker kann man oxydiren, ohne bei derselben Stärke der Lauge diese überblasen zu erhalten. Man thut am besten, wenn man so stark oxydirt wie möglich, so lang wie möglich auslaugt (Maximum 2 bis 3 Stunden ohne Schaden für die weitere Arbeitsfähigkeit des Rückstandes) und dabei die Lauge so hält, dass sie eben ein weniges überblasen ist; denn je schwächer die Lauge, um so reicher an Sulfiden ist sie, je stärker, um so reicher an Hyposulfit; je mehr man also oxydirt, um so schwächer muss man die Lösung halten. Schäppi arbeitet gewöhnlich mit einer Lösung von 16° Tw. (heiss). Als er anfing, mit einer Lösung von 12° Tw. (heiss) zu arbeiten, konnte er nahezu mit der doppelten Luftmenge oxydiren, ohne eine überblasene Lauge zu erhalten, womit ein ganz beträchtlich besseres Ausbringen des Schwefels verbunden war. 2) Die Anwendung von heissem Wasser war ebenfalls ein ganz beträchtlicher Fortschritt: man löst damit nicht nur in kurzer Zeit weit mehr Sulfide auf, sondern, was wichtiger ist, man kühlt den Rückstand nicht ab. Dass man damit viel gewinnt, folgt daraus, dass der Rückstand nach Abfliessen der Lauge sofort wieder gut oxydirt, während man unter gewöhnlichen Umständen 4 bis 6 Stunden braucht, bis derselbe zu energischer Oxydation wieder heiss genug geworden ist. 3) Zersetzt man im Grossen so, dass Lauge und Säure sich unter Luftabschluss mischen müssen, bevor sie in den Zersetzer eintreten, so gewinnt man zweierlei: Man hat nur unbedeutenden Verlust an Schwefelwasserstoff durch schlechte Zersetzung und es lässt sich weit leichter mit dem Zersetzer arbeiten, da ein solcher von weit geringerem Inhalt genügt. Nur eine Vorsicht ist dabei zu gebrauchen, die Lauge muss mit Abgangdampf auf 80 bis 90° gehalten werden, da sich sonst der Schwefel nicht in leicht filtrirbarer Form bildet. Ob sich bei dieser Art der Zersetzung weniger Tetrathionat bildet, hat Verf. nicht zu entscheiden versucht.

Umstehend ist ein gewöhnlicher Zersetzer dargestellt, aus welchem die Lösung durch Rohr *f* (Fig. 74) auf die Filter fliesst und zwar bei *g* direkt, bei *i* durch Ueberlauf. Im Inneren des Zersetzers ist ein durchbohrter Balken *b* seitlich aufgestellt und steht durch die Oeffnung *c* mit der aufsteigenden Thonröhre *e* in Verbindung, die etwa 30 Kubikm. unter dem höchsten Flüssigkeitsspiegel mündet. Die Arbeit ist nun folgende: Durch die beiden gebogenen Thonröhren [illegible] Lauge und Säure

unter hydraulischem Verschluss zusammen, mischen sich auf dem Wege nach *e* und werden in die obere Schicht des Zersetzers entleert, um nach vollständiger Durcharbeitung mit dem mechanischen Rührwerk unten im Zersetzer auf die Filter abzufliessen. *d* ist eine rechtwinklig gebogene Thonröhre, welche durch die Wand des Zersetzers in eine Rinne mündet. Gewöhnlich ist sie mit einem Stopfen oder mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen und wird nur beim Einstellen des Zersetzers benutzt. Man lässt den halben Inhalt desselben ausfliessen, öffnet dann *d*, um die Röhren *b* und *c* zu entleeren, damit sie sich nicht durch Absetzen von Schwefel verstopfen können.

Fig. 74.



Es existirt für jeden Rückstand ein bestimmtes specifisches Gewicht, bis zu welchem die Schwefellaugen gebracht werden müssen und das von der Zeit der Oxydation, der Zeit des Auslaugens und der Menge Luft, welche zur Oxydation benutzt wird, abhängt. Je länger man oxydirt, je mehr Luft man dabei braucht, um so schwächer, je länger und heisser man auslaugt, um so stärker muss man die Lauge halten, um möglichst günstige Zusammensetzung derselben zu erzielen. In engem Zusammenhange damit steht das Ausbringen, weshalb man suchen muss, bei sehr starker Oxydation das specifische Gewicht der Lauge so niedrig zu halten, dass sie eben ein wenig überblasen ist.

Behandelt man Sodarückstand ganz nach den Angaben Mond's, oxydirt und laugt abwechselnd, 5 bis 6mal, so erhält man einen Rückstand, welchen man für weitere Arbeit gewöhnlich als untauglich betrachtet, hauptsächlich aus dem Grunde, weil dieser im Kasten zu hart wird und von Luft und Wasser nur schwer durchdrungen werden kann. Dieser Rückstand ist aber für weitere Arbeit durchaus nicht werthlos und enthält im Mittel 9 bis 12 Proc. Schwefel als Sulfid, wenn der ursprüngliche 16 bis 20 Proc. enthielt. Entleert man den Rückstand, bevor er hart wird, und verwendet ihn wieder, so arbeitet er fast so gut wie anfangs. Schäppi gibt dafür einen Versuch an, welcher probeweise eine Woche lang durchgeführt wurde:

1. Woche 960 Tonnen frischer Rückstand in 12 Kasten zu 40 Tonnen verarbeitet, gaben 24,2 Tonnen Schwefel,
2. Woche 480 Tonnen frischer und alter Rückstand gaben 19,7 Tonnen Schwefel.

In der zweiten Woche wurde auf je einen Kasten frischen Rückstand ein Kasten mit altem Rückstand gefüllt. Das Wiederbeschicken des Rückstandes bedingt natürlich ein Umschaufeln und hat nur den Zweck, denselben recht locker zu machen; man wird am besten einen Kasteninhalt direkt in einen leeren Kasten umfüllen. In der ersten Woche wurden aus 480 Tonnen frischem Rückstand 12 Tonnen Schwefel

wonnen. Somit ergaben die 480 Tonnen alter Rückstand der zweiten oche noch weitere 7 Tonnen und der Rückstand enthielt selbst dann mer noch 4 bis 6 Proc. Schwefel als Sulfid. Man kann demnach weit hr Schwefel ausbringen, wenn man genügend Oxydationskasten hat. s Umschaufeln kostet aber sehr viel Arbeit und würde es gewiss eckmässiger sein, wenn man in niederen Kasten arbeitete, wobei die ydation rascher und gleichmässiger werden müsste. Wahrscheinlich rde sich dabei auch weniger Sulfit bilden; auch würde man den ckstand besser ausarbeiten können. Ein Kasten wurde ausnahms- ise 12 Tage nicht frisch beschickt und gab nach 8 Tagen noch starke ugen. Er war beim Ausleeren sehr hart und kostete doppelte Arbeit; h war er vollständig mit gelbem Schwefelcalcium durchsetzt. Man lte frischen Rückstand vor dem ersten Laugen nahezu die doppelte it oxydiren, da es lange dauert, bis er ordentlich heiss wird. Thut n dies, so wird der Rückstand für die ganze Behandlung in weit serem Zustande verbleiben. Es kommt oft vor, dass sich ein alter ckstand durch länger andauernde Oxydation wieder erholt.

Mond's Process ist jedenfalls noch weiterer Verbesserung fähig d wird von Concurrenzverfahren zur Zeit noch nicht verdrängt werden nnen, um so weniger, als in vielen englischen Fabriken die Salzsäure ch immer geringen Werth besitzt und er bei kleinen Anlagekosten deutende Mengen Rückstand bewältigt. Das Verfahren der Oxydation s Rückstandes lässt noch viel zu wünschen übrig und ist die angewen- te trockene Luft wohl der Hauptgrund des Austrocknens und Hart- rdens des Rückstandes. Die Anwendung eines Dampfgebläses, welches uchte warme Luft liefert, würde diesem Uebelstande sehr wahrschein- h vorbeugen.

Gewinnung von Schwefel aus Sodarückständen. ur Klärung der sich widersprechenden Angaben von Aarland und ickmann (J. 1880. 211) wurde nach G. Lunge[1]) durch Glühen on 2 Th. Kalkhydrat mit 1 Th. Schwefel im verschlossenen Tiegel ein ulver erhalten, welches nach jodometrischer Analyse 52,6 Proc. CaS nthielt. Dieses wurde mit verschiedenen Mengen von Chlorcalcium in concentrirter Lösung in einem Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erhitzt, als noch deutliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu bemerken war, der Rückstand dann stark verdünnt und wieder mit Jod titrirt. Folgendes waren die Resultate:

Nr.	Angewendet		Zeit des Kochens	Unzersetztes CaS
	Rohes Schwefelcalcium	$CaCl_2$		
1	3,23 Grm.	4,93 Grm.	24 Stdn.	50,0 Proc.
2	3,27	9,99	36	47,0
3	3,27	19,98	45	23,5
4	3,27	24,65	53	11,7

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 159.

Es gelingt also in der That, durch Kochen mit einem sehr grossen Ueberschusse von Chlorcalcium, aber erst nach längerer Zeit, den grössten Theil des Schwefelcalciums zu zersetzen. Bei einem Gegenversuche stellte es sich jedoch heraus, dass schon durch 55stündiges Erhitzen von Schwefelcalcium mit Wasser ohne Zusatz von $CaCl_2$ mehr als die Hälfte des CaS zersetzt wurde, indem nur 47,0 Proc. davon wieder erhalten wurde. Immerhin waren in derselben Zeit bei Gegenwart von viel $CaCl_2$ nur 11,7 Proc. CaS zurückgeblieben (Versuch 4); die Zersetzung wurde also durch das Chlorcalcium erheblich gefördert. Um die Einwirkung des Chlorcalciums zu verstehen, kann man vielleicht annehmen, dass bei dessen Gegenwart zuerst ein Oxychlorid entsteht, nämlich nach der Gleichung: $CaS + CaCl_2 + H_2O = H_2S + CaO,CaCl_2$. Wenn nun auch obige Versuche beweisen, dass Aarland's Vorschlag nicht so ganz grundlos war, als man nach Rickmann denken sollte, so ermuthigen sie doch keineswegs zu der Hoffnung, dass derselbe in der Praxis erfolgreich sein wird. Die lange Zeit der Behandlung und die dadurch bedingte grosse Verdünnung des Schwefelwasserstoffes sprechen dagegen.

Nach ferneren Mittheilungen von G. Lunge[1]) besteht zu Salindres eine äusserst einfache und dabei wirksame Methode der Behandlung der gelben Laugen von Sodarückstand. Man bläst einfach mittels eines Körting'schen Injectors Luft bis zu dem Punkte ein, wo bei Behandlung mit Säure weder H_2S noch SO_2 abgegeben werden und lässt dann eben die Zersetzung mit Salzsäure folgen. An dieser wird aber stets sehr viel erspart, weil während der Oxydationsoperation ungefähr $^1/_4$ des Kalkes durch Oxydation von CaS zu CaO in sehr dichtem Zustande niedergeschlagen wird und leicht abfiltrirt werden kann, während an Schwefel reichere Sulfide entstehen. — Chance[2]) erwähnt, dass sein Chemiker Dryden genau zur gleichen Zeit wie Pechiney dasselbe Verfahren aufgefunden habe und dass man in seiner Fabrik aus den gelben Laugen mittels 3 Tonnen Salzsäure (vermuthlich von etwa 17 bis 18° B.) 1 Tonne Schwefel machen könne (vergl. J. 1880. 211). — Kingzett[3]) schlägt vor, den Sodarückstand an der Luft zu trocknen, zu mahlen und mit Steinkohlentheerasphalt in geschmolzenem Zustande zu vermengen, um Asphaltpflaster und dergl. darzustellen.

Chance[4]) gibt folgende von den Fabrikanten selbst mitgetheilte Resultate der 5 englischen Fabriken, welche Mond's Schwefelregenerations-Verfahren anwenden:

---

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 520.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 48.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 81.
4) Journ. Soc. of Arts 1882 S. 726.

Firmen	Wiedergewonnener Schwefel Tonnen	Procentverhältniss zu dem Gesammtschwefel des Sodarückstandes	Für je 1 Tonne Schwefel verbrauchte Salzsäure Tonnen	von sp. G.
1	6690	30	3,5	1,14 = 18° B.
2	1500	27 bis 30	4	1,125 = 16°
3	3200	25 bis 30	4 bis 4,5	1,14 = 18°
4	3000	?	4	1,15 = 19°
5	3223	17	?	
	17613			

Chance hebt hervor, dass mithin im besten Falle nur 30 Procent des Schwefels und zwar mit grossem Aufwande von Salzsäure gewonnen werden, wobei der Rückstand immer noch sehr voluminös und unbequem bleibt, während bei dem Verfahren von Schaffner und Helbig (J. 1879. 274) 90 Proc. des Schwefels gewonnen werden, ohne Anwendung von Salzsäure und mit Verringerung des Rückstandes auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens. Die erste Reaction des Schaffner-Helbig-schen Verfahrens ist bekanntlich die Behandlung des frischen Sodarückstandes, in welchem sich fast aller Schwefel noch als Schwefelcalcium vorfindet, mit einer Lösung von Chlormagnesium, wodurch Chlorcalcium, Magnesia und Schwefelwasserstoff entstehen. Diese Operation führt Chance[1]), wie schon in der ursprünglichen Anlage von Schaffner und Helbig[2]), in stehenden Cylindern aus, in welche der ganz frische Sodarückstand, der durch einen Aufzug in Hunden gehoben und auf einer Schienenbahn oberhalb weiter geschafft wird, durch Fülltrichter direkt eingeschüttet wird, nachdem die Cylinder schon theilweise mit Chlormagnesiumlösung gefüllt sind. Ein Rührwerk hält den Boden der Cylinder frei; eine Dampfschlange besorgt die Erhitzung. Die Grösse der Gefässe beträgt in der neueren Anlage von Chance 3,6 Meter Weite und 2,1 Meter Höhe = 21 Kubikm.; sie ist so gewählt, dass 4 Tonnen Sodarückstand auf einmal zersetzt werden können; er hebt freilich hervor, dass über die passende Grösse, Form, Erhitzungsweise u. dgl. dieser „Entwickler“ (Decomposers) noch Erfahrungen gesammelt werden müssen. Nach Weldon's[3]) Berechnungen sollten die Entwickler einen Rauminhalt von 4,53 Kubikm. (160 Kubikfuss engl.) für je 1 Tonne des zu behandelnden Sodarückstandes besitzen; da es darauf ankommt, einen möglichst gleichmässigen Strom von Schwefelwasserstoff hervorzubringen, so wird man besser eine grössere Anzahl kleinerer Entwickler zur abwechselnden Beschickung, als wenige grössere Entwickler anwenden, in denen natürlich anfangs weit mehr Schwefelwasserstoff als gegen das Ende der Zersetzung abgegeben wird. Diese Einrichtung wird vermuthlich besser wirken als etwa allmähliches Eingeben der Materialien oder Regulirung der Erwärmung. Letztere kann nicht gut durch offenen

1) Journ. Soc. of Arts 1882 S. 727; Journ. Soc. Chem. Ind. 1882 S. 264.
2) Vergl. Lunge: Sodaindustrie 2 S. 614.
3) Vergl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 45 und 269; Dingl. polyt. Journ. 246 S. 522.

gewöhnlichen Dampf geschehen, weil dadurch die Chlormagnesiumlösung zu sehr verdünnt wird, und wurde deshalb von Chance die etwas unbequeme Erhitzung durch Dampfschlangen angewendet. Seitdem hat er statt derselben einen äusseren Dampfmantel und schliesslich (auf Schaffner's Rath) Einführung von überhitztem Dampf in die Masse selbst angewendet; was das Vortheilhafteste ist, scheint noch nicht ausgemacht zu sein. Die zur Vollendung der Zersetzung von 4 Tonnen Sodarückstand nöthige Zeit fand Chance bei Anwendung einer Chlormagnesiumlauge von 1,15 spec. Gew. zu 8 Stunden bei Heizung mittels Dampfschlange; neuerdings zieht er eine Lauge von mindestens 1,20 spec. Gew. vor, welche 25 Proc. Chlormagnesium enthält und womit die Zersetzung weit rascher vor sich geht; wenn diese Lauge noch heiss von der Concentrationspfanne eingefüllt und die Heizung durch überhitzten Dampf bewirkt wird, glaubt man auf 4 Stunden herunter zu kommen. — Aus den „Entwicklern" entweicht Schwefelwasserstoffgas, und zwar erhält man darin einen continuirlichen Strom von fast gleichbleibender Stärke dadurch, dass man eine grössere Anzahl von Entwicklern in regelmässig abgemessenen Zeiträumen beschickt; es muss deshalb die Grösse der Entwickler dem Umfange der Produktion einigermaassen angepasst werden. Bekanntlich haben Schaffner und Helbig in erster Linie vorgeschlagen, $^1/_3$ dieses Gases zu verbrennen und mittels der Reaction: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ sämmtlichen Schwefel als solchen zu gewinnen. Wenn ihr Verfahren wirklich allgemeinere Verbreitung erlangen sollte, so würde freilich eine viel zu grosse Menge Schwefel erzeugt werden, als dass man denselben in der bisher bekannten Weise verwenden könnte, und man würde einen grossen Theil desselben doch zur Darstellung von Schwefelsäure verwenden müssen. Anstatt dessen wird man selbstredend den Schwefelwasserstoff direkt verbrennen müssen. Versuche in dieser Richtung haben sie nicht im Grossen angestellt und es ist das Verdienst von Chance, solche in grossem Maassstabe durchgeführt zu haben. Bekanntlich ist die Verbrennung von Schwefelwasserstoff und Verwerthung des Gases in Bleikammern schon oft versucht worden, stets aber mit ungenügendem Resultate, weil das zur Verbrennung kommende Wasserstoffgas mit Kohlensäure, Stickstoff u. dgl. zu stark verdünnt war. Im vorliegenden Falle hat man es aber zum ersten Male in der Technik der Sodafabrikation mit reinem Schwefelwasserstoffgas zu thun, und dass sich dieses in jener Beziehung ganz anders als das unreine verhalten muss, ist ohne weiteres verständlich. In Cookson's[1]) Bleihütte bei Newcastle-upon-Tyne wird schon seit mehr als 30 Jahren ganz reiner Schwefelwasserstoff verbrannt, welcher durch Behandlung von in der Hütte als Nebenprodukt fallendem Schwefeleisen (Stein) mit Schwefelsäure erhalten wird; das Gas wird direkt von den Gasentwicklern, ohne Wasserverschluss o. dgl., in einer 10-Centimeter Röhre abgeleitet und zur Darstellung von Schwefelsäure verbrannt;

1) Journ. Soc. of Arts 1882 S. 735.

Rückschlagen der Flamme kommt nie vor und die entwickelte Hitze wird zugleich zur Erzeugung des gesammten Kammerdampfes benutzt. Das Verfahren von Cookson bezieht sich auf Schwefelwasserstoffgas von solcher Reinheit, wie es eben früher in der Sodafabrikation nie auch nur entfernt vorkam; zudem betreibt man dort nicht etwa ein Kammersystem auf diesem Wege allein, sondern wendet zugleich Pyritöfen an, in denen das Gas brennt, also ähnlich wie früher bei Kunheim und Comp. in Berlin. Chance's Versuche wurden überdies ohne Kenntniss von Cookson's Resultaten angestellt und zwar in folgendem Apparate, welcher zur Speisung eines eigenen Kammersystems diente. Der aus dem „Entwickler" entweichende, mit viel Wasserdampf beladene Schwefelwasserstoff wird durch Einspritzen von kaltem Wasser genügend von Dampf befreit und jetzt „trocken" in einem 10-Centim.-Eisenrohre, mit Wasserverschluss zur Verhütung etwaigen Rückschlagens der Flamme in einen gusseisernen, mit Wasser abgesperrten Kasten, aus welchem eine Anzahl von 25 Millim. weiten Gasröhren in einen Ziegelofen gehen und zwar durch eine mit Lufteinlasslöchern versehene Eisenplatte. Das Gas brennt ebenso leicht wie gewöhnliches Leuchtgas, mit Entwickelung von viel Hitze; der dabei entstehende und in die Kammern gehende Wasserdampf stellt an sich eine Ersparniss vor. Man kann auch einen Gloverthurm damit verbinden. Die gebildete Schwefelsäure ist sehr rein, völlig frei von Arsen und gibt bei der Concentration für jeden Zweck brauchbares Vitriolöl.

In der Besprechung wurde von Glover behauptet, dass selbst bei Verbrennung von reinem Schwefelwasserstoff nach seiner Erfahrung (bei Zersetzung von Bleiglanz mit Salzsäure) nichts Günstiges herauskäme, vielleicht weil zu viel Pentathionsäure dabei gebildet würde; nach seiner Ansicht sollte man lieber durch die Reaction zwischen $2H_2S$ und SO_2 den Schwefel als solchen darstellen und dann in Schwefelöfen verbrennen. Hierauf entgegnet Chance, dass er bei mehrere Wochen lang fortgesetzten Versuchen in einem ausschliesslich damit gespeisten Kammersysteme 90 bis 95 Proc. von dem Schwefel des Schwefelwasserstoffes als Schwefelsäure bekommen habe, mit einem (allerdings nur aus einem Wochenresultate berechneten) Salpeterverbrauche von 5,46 Th. auf 100 Th. Schwefel, was doch gewiss sehr günstig sei. Weldon erwähnt, dass man nicht, wie Schaffner und Helbig früher nach kleinen Versuchen annahmen, bei der Reaction von SO_2 auf H_2S auch im Grossen 90 Proc. des Schwefels erhalte, sondern nur 75 bis 80 Proc., in Folge der Bildung einer grossen Menge von Schwefelsäure, die sich aber wohl durch die bei der Verbrennung des Schwefelwasserstoffes entstehende Hitze hinreichend concentriren und für viele Verwendungen brauchen lasse. In dem eben vollendeten grossen Apparate von Chance wird ein vollständiges Kammersystem mit Gloverthurm durch Verbrennung von Schwefelwasserstoff betrieben, während zu gleicher Zeit ein anderer Apparat für die Wiedergewinnung des Schwefels als solchen gebaut werden soll, um den relativen Werth beider Methoden festzustellen.

Ebenso soll je ein Zersetzer mit Dampfschlange und ein anderer mit Mantel und je ein Carbonisirer mit einer hohen Flüssigkeitssäule neben einem horizontalen mit Rührwerk unter Druck arbeitenden in Thätigkeit gesetzt werden, um ihre Leistungen vergleichen zu können. Da endlich auch eine eigene Sodafabrik angeschlossen ist, so werden alle Elemente einer Berechnung gegeben sein. Nach neueren Nachrichten hat Chance gefunden, dass man doch, um eine regelmässige Verbrennung zu erzielen, das Schwefelwasserstoffgas in einem Gasometer aufspeichern und aus diesem entnehmen müsse, wodurch sich natürlich die Anlagekosten erheblich erhöhen.

Die Wiedergewinnung des in den „Entwicklern" zersetzten Chlormagnesiums, zugleich mit derjenigen des aus dem Schwefelcalcium entstehenden kohlensauren Kalkes findet statt durch Einleiten von Kohlensäure in das breiförmige Gemisch von Chlorcalciumlauge und Magnesia, wie es den Entwickler verlässt, nach der Reaction: $CO_2 + MgO + CaCl_2 = MgCl_2 + CaCO_3$. Hierin liegt thatsächlich die einzige wesentliche Schwierigkeit der Ausführung dieses Verfahrens. Bezüglich der erforderlichen Kohlensäure liegt hier dieselbe Aufgabe vor, wie bei so vielen früheren, fruchtlosen Versuchen zur Verwerthung der Sodarückstände, namentlich auch bei den lebenslänglichen Bemühungen von Gossage. Immer und immer wieder scheiterten diese Versuche, weil die Kohlensäure zur Zersetzung des Schwefelcalciums viel zu theuer kam, und zugleich, weil sie im besten Falle mit sehr viel fremden Gasen gemengt war, so dass der entweichende Schwefelwasserstoff viel zu verdünnt ausfiel, um mit Vortheil verbrannt zu werden. Durch eine höchst geistreiche Combination, nämlich durch das Einschieben der Magnesia als Zwischenglied, haben Schaffner und Helbig beide eben erwähnte Schwierigkeiten auf einmal aus dem Wege geschafft (S. 322). Zur Zersetzung des aus ihren Entwicklern ablaufenden Gemenges brauchen sie zwar schon der Theorie nach ebenso viel Kohlensäure, als man sonst zur direkten Zersetzung des Schwefelcalciums gebrauchte; aber es kommt hier nicht darauf an, wie verunreinigt und verdünnt die Kohlensäure ist, da man es ja nur auf die Chlormagnesiumflüssigkeit und auf den kohlensauren Kalk, auf die entweichenden Gase aber gar nicht abgesehen hat. Es kann also die billigste aller Kohlensäurequellen benutzt werden, nämlich entweder gewöhnliches Rauchgas, oder aber Kalkofengas und die Kosten des Processes werden im Wesentlichen, ganz wie bei der Weldon'schen Braunsteinregenerirung, nur diejenigen des Pumpens der Gasmassen durch die breiförmige Mischung sein. Wenn die Aufgabe der Zersetzung von Schwefelcalcium durch Kohlensäure unter so günstigen Umständen scheitert, so dürfte sie überhaupt nicht lösbar sein.

Die ganze eben in Betrieb gesetzte Anlage von Chance ist so angeordnet, dass, nachdem Sodarückstand und Chlormagnesiumlauge einmal auf die Höhe der Entwickler (Decomposers) *D* (Fig. 75 u. 76) gehoben sind, alle weiteren Transporte durch natürlichen Fall stattfinden. Zunächst

den Entwicklern stehen also die Carbonisirer (Carbonators, Con-s) C, stehende Eisenblechcylinder, welche mindestens den vollen eines Entwicklers fassen müssen, da sonst das richtige Verhältniss mechanischen Mischung von $CaCl_2$ und MgO kaum aufrecht zu en wäre. Bei Chance haben diese Cylinder einen Durchmesser 7 Meter und eine Höhe Meter, fassen also etwa ubikmeter, so wie die ckler. In Fabriken, e kleinere Entwickler, wird man ohne Schaden Inhalt von zwei mehreren derselben in einzigen Cylinder isiren können. Da che mit horizontalen dern, die ein Rührwerk en, und in welche die nsäure unter Druck presst wird, gute Resul-egeben haben, so wird ce auch diese Resul-

Fig. 75.

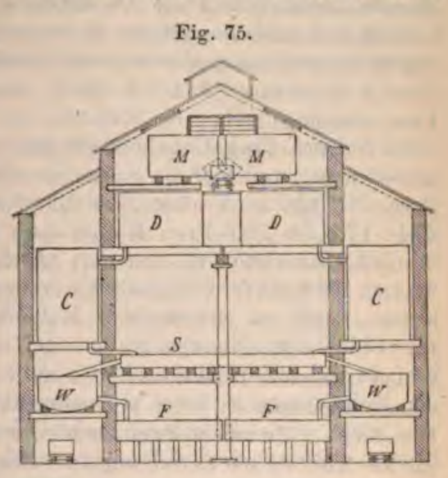
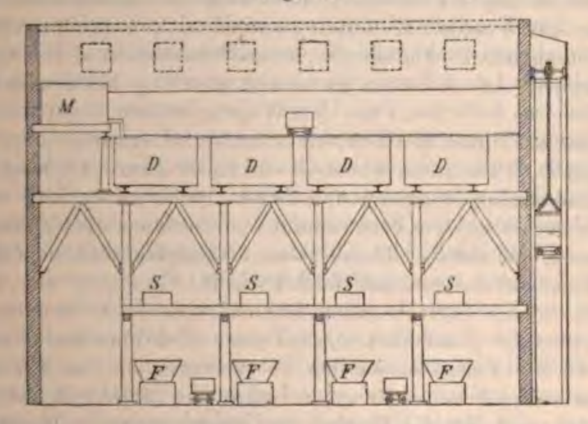


Fig. 76.



n Grossen prüfen. Unterhalb der Carbonisirer befinden sich flache atoren S mit Waschvorrichtung, um die groben Verunreinigungen, cken u. dgl. abzusondern; wieder tiefer befinden sich Absitzgefässe oraus die klare Chlormagnesiumlauge direkt abläuft, während der chlamm auf wieder tiefer liegende Filter F oder weit besser in pressen läuft. Nach Hutchinson's Versuchen [1]) im Grossen

1) Vergl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 271.

kann eine Filterpresse mit 24 Platten von 0,9 Meter Durchmesser in 24 Stunden 100 Tonnen Schlamm pressen und mit dem gleichen Gewichte im Wasser vollständig auswaschen.

Ueber die Verwerthung der Produkte steht fest, dass man gut thun wird, mit einem an Kohlensäure möglichst reichen Gase zu carbonisiren. Gerade hierüber war die Verhandlung ungemein weitschweifig; wir können dies ganz übergehen, da wir wissen, dass man bei rationell geführter Kesselfeuerung schon auf Rauchgase von mindestens 11 bis 15 Proc. Kohlensäure (J. 1881. 1047) rechnen, bei Gasfeuerung auf 15 Proc. und noch mehr, bei Kalköfen mit Koksfeuerung aber auf 25 bis selbst 30 Vol.-Proc. CO_2 kommen kann. Auch bei rotirenden Sodaöfen kommt man, weil hier die Schmelze selbst Kohlensäure abgibt, auf 20 Proc. CO_2 und noch höher; bei Handöfen hat F. Fischer (J. 1880. 274) 17,8 bis 28,6 Proc. Kohlensäure gefunden. Weldon hat ausführliche Berechnungen gemacht, aus denen hervorgeht, dass man da, wo man den Kalk für Chlorkalkfabrikation und Manganregeneration selbst brennt, dabei das Mehrfache an Kohlensäure von dem erhält, was man zur Chlormagnesiumregeneration der entsprechenden Sodafabrikation braucht und selbst dann noch weit mehr, als nöthig ist, wenn nur 50 Proc. der Kohlensäure in den Carbonisirern nutzbar gemacht werden. Wo man nicht so viel Chlorkalk macht, oder wo man den Kalk nicht selbst brennt, wird man freilich Rauchgase nehmen müssen und dann, weil man statt eines 30procentigen nur ein 11procentiges Gas hat, beinahe 3mal so viel davon pumpen müssen; bei Sodaofen-Rauchgas natürlich viel weniger. Die Reaction scheint besser vor sich zu gehen, wenn man unter ziemlichem Drucke und in der Kälte arbeitet. Die Abkühlung würde nach Weldon, wenn sie überhaupt nöthig ist, am besten durch Einpumpen von Luft vor dem Carbonisiren vorgenommen werden, was bei der unten folgenden Kostenberechnung schon mit veranschlagt ist. Das Volumen der zu pumpenden Gase bei 30 Proc. Kohlensäuregehalt und bei Nutzbarmachung von der Hälfte der letzteren kommt für eine grosse Fabrik (mit einem Schwefelkiesverbrauch von 50 Tonnen in 24 Stunden) auf stündlich 513 Kubikm. (18 125 Kubikfuss); ein Gebläse von dieser Leistung kostet 24 000 bis 26 000 M.

Nach den neuesten Angaben bewirkt man bei Chance jetzt die Carbonisirung des Produktes von 2 Tonnen Sodarückstand durch sechsstündige Behandlung mittels eines Stromes von 15 bis 20procentigen Kalkofengasen, welcher durch eine Luftpumpe von 0,4 Meter Cylinderdurchmesser, 0,9 Meter Hub und 60 Umdrehungen in der Minute geliefert wird. Für die Beendigung der Operation hat man ein sehr wichtiges Kennzeichen darin aufgefunden, dass nach Fällung alles Kalkes in Form von $CaCO_3$ Eisen in Lösung geht und darin nachgewiesen werden kann.

Der regenerirte kohlensaure Kalk wird natürlich schon von vorn herein verunreinigt sein; wenn man ihn wieder zum Sodaschmelzen benutzt, so werden sich allmählich trotz mechanischer Absonderung grö-

erer Stücke in den Separatoren die Verunreinigungen allmählich darin
anhäufen, dass man von Zeit zu Zeit einen Theil aus der Fabrikation
tfernen muss, vermuthlich schon nach einmaliger Wiederbenutzung.
ies geschieht am besten, indem man die ausgepressten Kuchen zu
egeln formt, trocknet, brennt, natürlich mit Benutzung der Kohlen-
ire und den erhaltenen unreinen Kalk zur Mörtelbereitung verkauft.
e Analyse eines in Chance's ersten Versuchen erhaltenen (nicht etwa
on zum nochmaligen Sodaschmelzen benutzten) Regenerationsproduktes
gte nach Cresswell[1]):

$CaCO_3$	81,27
CaO in anderen in Wasser unlöslichen Verbindungen	0,77
$CaCl_2$	0,62
$MgCl_2$	1,62
MgO (nicht carbonisirt)	2,80
$CaSO_4$	3,54
Fe_2O_3 und Al_2O_3	3,95
Silicate	1,64
Organische Substanz (Kohle)	2,77
	98,98

eses Produkt ist nach Lunge[2]) zu unrein für Sodaschmelzung. Durch
llkommenere Auswaschung, Filterpressen u. dgl. wird man in laufender
brikation die löslichen Salze entfernen; dann dürfte wohl die Menge
r Verunreinigungen nicht zu gross sein, um nicht das Produkt wenig-
ens noch einmal durch den Schmelzprocess durchgehen zu lassen. Nach
rock's Aeusserung[3]) hätte die mit solchem Kalk ausgeführte Schmelze
llkommen normale Beschaffenheit gehabt. Mehr als einmal wird man
n Kalk nicht verschmelzen können, sondern wird ihn zum Brennen,
n besten für Cement, benutzen müssen, natürlich mit Benutzung der
ohlensäure.

Ein sehr wichtiger Punkt ist noch der Verlust an Chlormagnesium,
elcher in England noch mehr in's Gewicht fällt, als in Deutschland,
ber schon die Resultate mit Chance's erstem, unvollkommenem Ver-
ichsapparat zeigten nur einen Verlust von 4,1 Proc. Chlormagnesium
on der angewendeten Menge (er nahm damals 2,5mal der theoretischen
lenge zur Zersetzung des CaS, während jetzt bei Anwendung von stär-
erer Lauge nur 1,5 Aequivalent gebraucht werden sollen). Es zeigte
ch, dass fast alles dies in dem damals nur durch Vacuumfilter ab-
trennten Kalkschlamm steckte und bei Anwendung von Filterpressen
so grösstentheils wieder erhalten worden wäre. Lunge kann darin
ine Schwierigkeit sehen; wenn man beim Weldon'schen Braunstein-
ocesse von 10 Proc. Verlust an Manganchlorür jetzt auf 2 Proc., ja in
anchen Fabriken auf weniger als 1 Proc. Verlust herabgekommen ist,
wird man dasselbe oder etwas Aehnliches auch hier erreichen können,

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 49.
2) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 528.
3) Vergl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 272.

besonders durch Zusatz von Dolomit bei der Carbonisirung nach Schaffner's Vorschlag. Eine andere Schwierigkeit, welche anfangs Besorgniss erregte, hat sich als unwesentlich gezeigt, d. i. die allmähliche Anhäufung von Kochsalz in den Chlormagnesiumlaugen. Bei der Concentration derselben, namentlich bis zu dem hohen Grade, welcher jetzt vorgezogen wird, fällt nämlich fast alles Kochsalz in der Hitze aus und kann ausgesoggt werden. Die Chlormagnesiumlauge nebst den Waschwässern muss nun eingedampft werden und hier kommt es namentlich sehr darauf an, durch rationelle Pressen bei vollständigem Auswaschen des Chlormagnesiums mit möglichst wenig Wasser auszukommen. Weldon gibt ausführliche, auf Pressversuche im Grossen beruhende Berechnungen, wonach für den 1 Tonne Schwefelkies (48 Proc.) entsprechenden Schwefel eine Wassermenge von 2,84 Tonnen abzudampfen ist. Weldon empfiehlt hierzu den auf dem Continent wohlbekannten Porion'schen Ofen und schätzt die darin zur Verdampfung von 2,84 Tonnen Wasser nöthige Menge Kohlen auf 0,3 Tonnen. Weitere Anlagen sind geplant von den British Alkali Works zu Widnes, deren Direktor Brock sich äusserst günstig über das Verfahren aussprach, und zwar für eine Behandlung des Rückstandes von wöchentlich 600 Tonnen Sulfat; ferner von R. Bealy u. Comp. zu Radcliffe und von C. Tennant, Sons u. Comp. zu St. Rollox. Vermuthlich werden aber alle diese Firmen, sowie auch die anderen Fabrikanten, welche der Sache näher getreten sind, erst abwarten, welches die Resultate der von Chance erbauten grossen Anlage sind, obwohl die Meinung aller derer, welche die bisherigen Einrichtungen von Chance an Ort und Stelle und die damit erzielten Ergebnisse gesehen haben, dem Verfahren sehr günstig gestimmt sind.

Bezüglich des neueren Vorschlages von Schaffner und Helbig (S. 322), Benutzung des Rückstandes aus den „Entwicklern“ des vorigen Processes zum Freimachen von Ammoniak aus den Mutterlaugen des Ammoniaksodaverfahrens, wo die Magnesia statt Kalk den Salmiak zersetzt und sich dabei zu Chlormagnesium regenerirt, bemerkt Mond[1], dass das Magnesiumhydrat nicht entfernt so leicht wie Kalk auf die Salmiaklauge wirke, somit ein längeres Kochen erforderlich sei, wobei ein erheblich grösserer Verlust von Ammoniak als bisher unvermeidlich wäre. Erst wenn Ammoniak viel billiger als jetzt wäre, würde dieser Einwurf seine Kraft verlieren. Schaffner gibt die schwierigere Zersetzung und daher grösseren Brennstoffverbrauch bei Anwendung von Magnesia zu; dafür gehe die Ammoniakentwickelung viel gleichmässiger und ohne Schäumen vor sich.

W. Weldon (E. P. 1881. Nr. 3560) will die Rückstände der auf Kupfer verarbeiteten Kiesabbrände mit Chlormagnesiumlösung (vom Weldon'schen Chlorprocess) behandeln und die vom abgeschiedenen Gyps getrennte Lösung von Eisenchlorid und Chlornatrium zur Fällung

---

1) Vergl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 271.

der gelben Laugen aus Sodarückständen verwenden. Der Niederschlag von Schwefel und Schwefeleisen wird verbrannt.

γ) Nach anderen Processen hergestellte Soda und Aetznatron.

Zur Gewinnung von reinen Aetzalkalien mittels Elektrolyse wird nach L. Wollheim in Wien (*D. R. P. Nr. 5126) schon bei Beginn der Arbeit in die Abtheilung der Zersetzungsvorrichtung von der negativen Elektrode eine Lösung des zu erzeugenden Aetzalkalis gebracht und in die Abtheilung der positiven Elektrode die Salzlösung eingeführt, aus welcher Aetzalkali gewonnen werden soll. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient ein Zerlegungstrog, welcher durch ein Diaphragma in zwei Kammern getheilt ist. In die eine wird die negative Elektrode, in die andere die positive eingesetzt. Soll nun z. B. Aetzkali aus einer Lösung von Carnallit ($KMgCl_3 . 6H_2O$) dargestellt werden, so muss in die Trogabtheilung der negativen Elektrode eine Lösung von Aetzkali, in die von der positiven Elektrode dagegen die Carnallitlösung eingeführt werden. Bei der Elektrolyse bilden sich dann immer neue Mengen von Aetzalkali, welche die Alkalilösung an der Kathodenseite anreichern. Man lässt die Salzlösung so lange an der Anodenseite, bis sie entsprechend zerlegt ist, oder lässt fortwährend neue Mengen derselben hindurch fliessen (vgl. J. 1881. 306).

G. Lunge[1]) bespricht die Zersetzbarkeit von Natriumsulfat durch Calciumbicarbonat. Nach einem französischen Patente von Pongowski (Nr. 94531 vom 27. März 1872) sollen Alkalisulfate mit einer Lösung von Calciumbicarbonat schon in der Kälte sich in Calciumsulfat und Alkalibicarbonat umsetzen. Man soll Alkalisulfatlösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Calciumcarbonat mengen und einen Strom Kohlensäuregas einleiten. R. Schoch hat dies versucht und Natriumsulfat mehrmals mit höchst fein gepulvertem Marmor bis zur 3fachen theoretischen Menge und mit Kohlensäuregas bis 10 Stunden lang behandelt, ohne dass sich die geringste nachweisbare Menge Alkalicarbonat gebildet hätte. Nach dem Filtriren der Lösung, Kochen zur Zersetzung des Calciumcarbonates und abermaligem Filtriren wurde schon durch den ersten Tropfen Salzsäure saure Reaction hervorgerufen. Obiges Verfahren ist demnach, soweit es aus der Beschreibung entnommen werden kann, als unmöglich zu erklären.

Die Zersetzung von Natronsalpeter durch Thonerde ist schon von Glauber im Jahre 1864 benutzt, dann von R. Wagner im Jahre 1865 (vgl. J. 1865. 250) zur Fabrikation von Soda vorgeschlagen und im Jahre 1866 von Newton in England für denselben Zweck patentirt worden. Es entweicht ein Gemenge von nitrosen Dämpfen und Sauerstoff, aus welchem in bekannter Weise unter Beihilfe

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 157.

von Wasser Salpetersäure regenerirt werden muss; im Rückstande bleibt Natriumaluminat, aus welchem man durch Kohlensäure Natriumcarbonat und regenerirte Thonerde darstellt. Bezügliche Versuche fielen ungünstig aus und bezweifelt Lunge namentlich die Möglichkeit genügend widerstandsfähige Gefässe herzustellen.

Viel Aufsehen erregte vor einiger Zeit das Verfahren Parnell's zum Kaustisiren von Sodalaugen unter Hochdruck (vgl. J. 1880. 301). Grosse Ersparniss wurde erhofft davon, dass man Sodalaugen von 1,15 spec. Gew. kaustisiren könne und zwar bis 96 Proc., während man bei dem gewöhnlichen Verfahren früher nur mit Sodalaugen von höchstens 1,10 spec. Gew. arbeitete. Jetzt hat es sich, wie G. Lunge[1]) berichtet, gezeigt, dass man auch im offenen Kessel Laugen von 1,15 spec. Gew. bis 92 Proc. kaustisiren kann, während man bei geschlossenem Kessel auch nur auf 94 Proc. kommt und die Unbequemlichkeit in den Kauf nehmen muss, dass man während der Operation keinen neuen Kalkzusatz machen kann, also von vorn herein mit Ueberschuss an Kalk arbeiten muss. Es ist hiernach bei Parnell's Verfahren kein grosser Vortheil zu ersehen und ist dasselbe wieder sehr in den Hintergrund getreten.

Zur Herstellung von Soda will W. Weldon (Engl. P. 1881. Nr. 980) eine Lösung von Chlornatrium und kohlensaurem Kalium mit Kohlensäure sättigen und die vom ausgeschiedenen Natriumbicarbonat getrennte Chlorkaliumlösung mittels Magnesia und Kohlensäure wieder in Carbonat überführen (vgl. J. 1881. 228).

Das Verdampfen von Sodalaugen soll nach J. Buffet in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 1527) in Vacuumapparaten vorgenommen werden. — Zur Wiedergewinnung von Soda aus Laugen empfiehlt C. H. Röckner in Newcastle (*D. R. P. Nr. 18 493) einen Calcinirofen, über welchem die Abdampfpfanne und ein zum Verdampfen der ersten Laugen bestimmter Kessel liegen.

Chlor.

Darstellung von Chlor. Nach einem früheren Vorschlage von W. Weldon (vgl. J. 1871. 252) wurde eine gemischte Lösung von Manganchlorür und Chlormagnesium zunächst in offenen Gefässen concentrirt, dann im Muffelofen zur Trockne verdampft, die dabei entweichende Salzsäure verdichtet, der Rückstand in einem anderen Ofen unter Luftzutritt geglüht, das entweichende Gemisch von Chlor und Salzsäure entsprechend verdichtet, während die gebildete Verbindung von Magandioxyd und Magnesia (Magnesiamanganit) mit wässeriger Salzsäure zur Herstellung von Chlor behandelt wurde, um die erhaltene Lösung von Manganchlorür und Chlormagnesium aufs Neue einzudampfen. Dieses Verfahren hat W. Weldon (D. R. P. Nr. 17 050;

---

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 418.

Engl. P. 1881. Nr. 964 bis 968) jetzt dahin geändert, dass er die auf einen passenden Concentrationsgrad eingedampfte Lösung der gemischten Chloride von Mangan und Magnesium mit in früheren Operationen erhaltenen Magnesiummanganit mischt, das Gemenge eintrocknet und schliesslich bei Luftzutritt erhitzt. Auf diese Weise kann das Eintrocknen der Mischung ohne Schaden für den Trockenapparat geschehen. Die Masse lässt sich leicht in Formen bringen, welche einerseits porös genug sind, um von der Luft durchdrungen zu werden, andererseits hart und unschmelzbar sind, so dass sie bei Luftzutritt erhitzt werden können. Dieses neue Verfahren erfordert weniger Brennstoff als das frühere, gibt aber mehr freies Chlor. Durch die Wirkung des Magnesiummanganits auf wässerige Salzsäure wird nämlich $^1/_4$ des Chlores der letzteren in Freiheit gesetzt, $^3/_4$ aber werden in Magnesium- und Manganchlorür verwandelt. Durch die Erhitzung dieser gemischten Chloride bei Luftzutritt kann man höchstens die Hälfte des Chlores desselben als solches entwickeln, also die Hälfte jener 75 Proc. der Salzsäure, zusammen 62,5 Proc. von dem Chlor der überhaupt in Anwendung kommenden Salzsäure. Beim Erhitzen der gemischten Chloride mit Magnesiummanganit bei Luftzutritt dagegen erhält man ebenso gut wie früher 25 Proc. des Chlores der Salzsäure direkt und 0,9 von 75 Proc. aus den Chloriden, zusammen also 92,5 Proc. Wenn das Manganit vorher auf die Temperatur der Lösung der beiden Chloride erhitzt war, so saugt es die letztere so schnell auf, dass man schon durch geringes Umrühren eine innige Mischung erzeugen kann. Man kann nun die Mischung in solchen Verhältnissen machen, dass sie in der Hitze ein kaum feuchtes und nur wenig anhängendes Pulver darstellt, welches mittels Handarbeit oder Maschinen entsprechend geformt wird. Durch diese geformten Massen wird dann Luft hindurch getrieben, welche in einem Winderhitzungsapparate auf hohe Temperatur gebracht worden ist.

Von einem hierzu bestimmten, aus 8 Ofen *A* bis *H* bestehenden Apparat veranschaulichen Fig. 77 den Grundriss, Fig. 78 die Oefen *H* und *G* im Längsschnitt und einen Theil des Ofens *F* im Aufriss, Fig. 79 einen Querschnitt durch die Oefen *B* und *G*. Jeder der 8 Ofen ist in 4 Abtheilungen getheilt mittels der Scheidewände *d*, welche mit Oeffnungen *e* für den Uebergang der Gase von einer Abtheilung zur anderen versehen sind. Die durch Röhren *I* zugeführte erhitzte Luft tritt durch Oeffnungen *f* mittels beweglicher Bogenröhren *L* in die Oefen durch die Kanäle *a* ein. Der Gasstrom geht durch Kanäle *b* und die beweglichen Bogenröhren *M* von einem Ofen zum anderen und verlässt schliesslich den Apparat durch die Röhren K, welche man mittels der Oeffnungen *g* und der beweglichen Bogenröhre *N* nach Belieben mit jedem der 8 Oefen in Verbindung setzen kann. Von den Oefen sind immer nur 7 zu gleicher Zeit in der Arbeit, der 8. bleibt zum Entleeren und Beschicken ausgeschaltet. Wenn die verschiedenen Verbindungsröhren die in Fig. 78 angedeutete Stellung haben, so sind die Oefen *A* bis *G* in Arbeit, während *H* ausgeschaltet ist. Alle Oeffnungen *f* auf Röhre *I*

sind geschlossen, mit Ausnahme derjenigen, welche die Verbindung dieses Rohres durch Rohr *L* und Kanal *a* mit dem Ofen *A* herstellt. Von den Oeffnungen *g* auf den Röhren *K* wird nur jene nicht geschlossen, durch welche der Ofen *G* mit *K* mittels der beweglichen Verbindungsröhre *N* verbunden wird. Durch die verschiedenen Verbindungsröhren *M* steht der Kanal *b* von *A* mit Kanal *a* von *B*, in

Fig. 77.

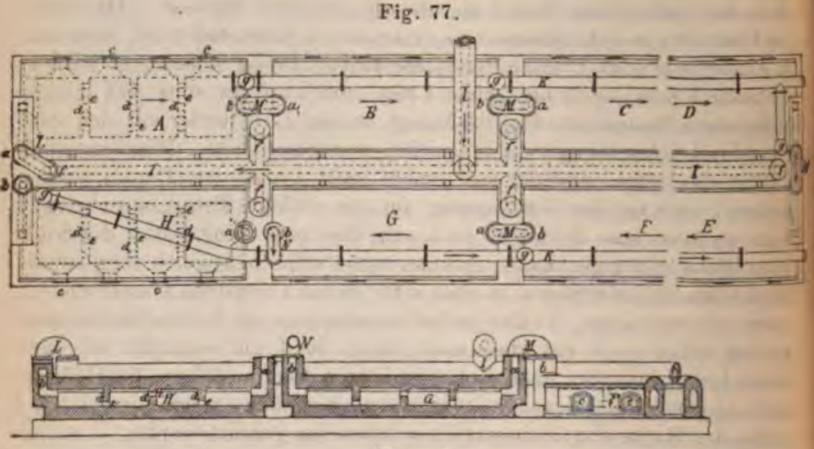
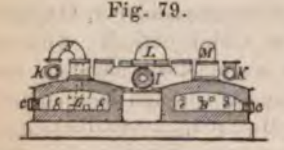


Fig. 78.

Fig. 79.



gleicher Weise *B* mit *C* und schliesslich *F* mit *G* in Verbindung. Nachdem alle 4 Abtheilungen der 7 Oefen *A* bis *G* mit kleinen Klumpen der Mischung von Magnesium- und Manganchlorür mit Magnesiummanganit gefüllt und die Thüren *c* aller dieser Oefen fest verschlossen worden sind, wird heisse Luft von *I* nach *A* eingelassen; diese streicht durch die 4 Abtheilungen eines jeden der Oefen *A* bis *G* hindurch und entweicht schliesslich aus *G* durch das Verbindungsrohr *N* nach einer der Röhren *K*. Während bei *A* reine Luft eintritt, wird beim Durchgang durch die 7 Oefen allmählich der Sauerstoff mehr und mehr aufgezehrt und Chlor tritt an seine Stelle, bis das aus *G* austretende Gasgemenge etwa 30 Gewichtsprocent freies Chlor enthält. Inzwischen ist der Ofen *H* frisch beschickt worden. Wenn nun die Chloride der Beschickung von *A* völlig zersetzt sind, unterbricht man einen Augenblick die Zufuhr von heisser Luft, hebt die Verbindungsröhren *L* und *N* auf, schliesst die Oeffnungen *f* und *g*, mit welchen sie bisher verbunden waren, setzt Rohr *I* mit Ofen *B* durch das bewegliche Rohr *L* und Ofen *H* mit einer der Röhren *K* durch das bewegliche Rohr *N* in Verbindung und schaltet das bewegliche Rohr *M*, welches bis jetzt den Kanal *b* von *A* mit dem Kanal *a* von *B* verbunden hatte, zwischen *G*

und *H* ein. Der Ofen *A* ist jetzt ausgeschaltet und kann entleert und neu beschickt werden. Wenn man die Gebläsemaschine wieder in Gang setzt, so tritt die heisse Luft in *B* ein und der Gasstrom geht der Reihe nach durch *B* bis *H* und durch das Verbindungsrohr *N* nach *K*. In derselben Weise wird einer der 8 Oefen nach dem anderen ausgeschaltet oder wird zum ersten oder letzten der Reihe. Auf diese Weise kann kein Luftüberschuss in den Apparat eintreten und die Luft gibt ihre Hitze fast vollständig wieder ab, ehe sie den Ofen verlässt. Da ferner der Gasstrom in dem Maasse, als er ärmer an Sauerstoff wird, stets mit an Chlor reicheren Theilen der Masse in Berührung kommt, so wird er schliesslich sehr reich an freiem Chlor und zwar in stets sich gleichbleibendem Maasse, da dieselbe Menge heisser Luft immer mit sich stets gleichbleibender Menge von Chloriden zusammentrifft. Wenn man die Luft in die Oefen entweder kalt, oder nicht bis zu dem Punkte erhitzt einlässt, dass sie die Beschickung auf die nöthige Temperatur bringen kann, so muss man die Oefen so bauen, dass man Feuer unter der Sohle jedes Ofens anbringen kann; es kann sogar wünschenswerth sein, sie als Muffelöfen zu construiren, so dass man sie auch von oben ebenso wie von unten erhitzen kann. In diesem Fall wendet man am besten Gasfeuerung an und richtet es so ein, dass man immer je 4 auf einander folgende Oefen hinter einander nach Belieben heizen kann. Wenn die Heizvorrichtung genügend wirksam ist, wird es hinreichen, wenn die ersten 4 Oefen der Reihe von 7 zusammen arbeitenden geheizt werden.

Beim eben beschriebenen Verfahren muss man die Mischung der concentrirten Lösung von Chloriden mit den durch die Wirkung von Hitze und Luft auf andere Mengen von Chloriden entstandenen Oxyden so machen, dass sie höchstens 15 bis 20 Proc. Chlor enthält, weil an Chlor reichere Mischungen, selbst wenn sie in der Kälte hart und fest sind, bei der zum Trocknen erforderlichen Temperatur weich und plastisch werden. Um daher auch an Chlor reichere Mischungen verarbeiten zu können, muss man dieselben erst einer besonderen Trocknung unterwerfen, deren Art von der Natur der zu behandelnden Chloride abhängt. Eine Mischung von Magnesium- und Manganchlorürlösung mit Magnesiummanganit gibt bei der Trocknungstemperatur Chlor ab und muss daher in geschlossenen Apparaten getrocknet werden, was nicht der Fall ist bei Manganchlorür oder einem Gemisch von Manganchlorür und Chlorcalcium mit den durch die Erhitzung derselben bei Luftzutritt erhaltenen Oxyden. Im ersteren Falle wird man daher einen Muffelofen anwenden, für letztere Massen aber einen Flammofen oder eine ähnliche Trockenvorrichtung. Durch diese Trocknung erhält man harte, aber hinreichend poröse Massen, welche in kleine Stücke zerbrochen und in die eben beschriebenen Apparate gebracht werden. Für die härteren Stücke, wie man sie durch Trocknen von grösseren Massen einer viel Chloride enthaltenden Mischung erhaltenkann, ist der in Fig. 80 bis 81 (S. 372) dargestellte Apparat vorzuziehen. Die 8 eisernen, mit feuerfesten Stoffen gefütterten Cylinder *A* bis *H* sind mit Eintrittsöffnungen *a* und *b* für den Gasstrom,

Entleerungsthüren *c* und senkrechten Scheidewänden *d* versehen, deren Oeffnungen *e* den Gasstrom durchstreichen lassen. Die durch Rohr *I* zugeführte erhitzte Luft tritt durch Oeffnungen *f* und Rohre *L* in die Cylinder, während ähnliche Röhren *M* zur Ueberführung des Gas-

Fig. 80.

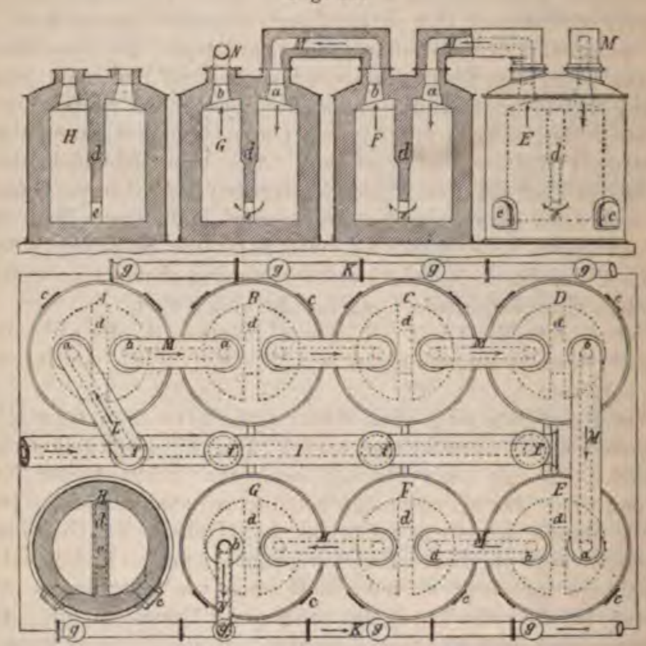
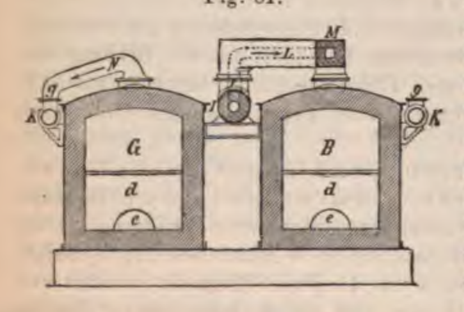


Fig. 81.



stromes von einem Cylinder zum anderen dienen. Durch Oeffnungen *g* in den Röhren *K* kann man mittels der beweglichen Röhre *N* den Gasstrom aus jedem der Cylinder in Röhren *K* ableiten. Man arbeitet mit dem Apparate in derselben Weise wie mit dem vorhin beschriebenen; doch werden die Cylinder durch die Oeffnungen *a* und *b* beschickt. Auch hier sind stets 7 Cylinder hinter einander in Arbeit begriffen, ährend der 8. ausgeschaltet wird, um entleert und frisch beschickt zu erden. Wenn ein Cylinder oder Ofen entleert worden ist, nachdem er Beschickung enthaltenen Chloride zersetzt worden sind,

muss man die entleerte Masse in zwei Theile theilen, wovon man den einen in wässeriger Salzsäure auflöst. Mit der so erhaltenen Lösung, welche zuerst auf einen hinreichenden Concentrationsgrad verdampft wird, mischt man den anderen Theil der entleerten Masse. Nach diesem Verfahren geschieht die Herstellung des Chlores somit durch Lösen eines Theiles dieses Rückstandes in Chlorentwickelungsgefässen mit wässeriger Salzsäure. Die so erhaltene neutrale Lösung wird bis zu einem passenden Concentrationsgrade verdampft, mit dem übrig gebliebenen Theile des festen Rückstandes gemischt und nach passender Formung mit erhitzter Luft behandelt. Das in der ersten Operation erhaltene Chlor ist nicht mit anderen Gasen verdünnt, kann daher in gewöhnlicher Weise absorbirt werden. Das beim Behandeln der Gase mit erhitzter Luft erhaltene Chlor ist dagegen mit anderen Gasen verdünnt und kann auch etwas Salzsäuredampf enthalten. Man muss es daher erst durch einen Condensationsapparat für Salzsäure leiten und dann das Chlor durch irgend eine der Methoden absorbiren, welche für indifferente Gase enthaltene Gasgemische üblich sind.

Ueber den Weldonschlamm machen J. Post[1]) und G. Lunge[2]) weitere Bemerkungen (vgl. J. 1881. 278), auf welche verwiesen sein mag.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes in den Chlormanganlaugen versetzt man nach P. Hart[3]) 10 Kubikcentim. der Chlorrückstände mit einer Normallösung von kohlensaurem Natrium, kocht und titrirt das überschüssige Natriumcarbonat zurück. Die verbrauchte Menge desselben entspricht dem Gehalte an Gesammtsäure. Zur Bestimmung der freien Säure verdünnt man 10 Kubikcentim. der Manganlauge und lässt eine Normallösung von essigsaurem Natrium zutropfen, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisens auftritt. Enthielt die Manganlauge kein Eisen, so setzt man vor der Titration etwas Eisenchlorid hinzu.

Zur Herstellung reiner Chlorwasserstoffsäure versetzt G. Giudice[4]) die zu verwendende Schwefelsäure mit etwas dichromsaurem oder übermangansaurem Kalium, um die Bildung von Schwefligsäure zu vermeiden, den Chlorwasserstoff leitet er zur Abscheidung von etwa beigemischtem Chlor, Brom, Jod und Chlorarsen durch Quecksilber.

Gewinnung von Salzsäure und Magnesia aus Chlormagnesium. Nach Ramdohr, Blumenthal u. Comp. in Halle (D. R. P. Nr. 19259) wird die gereinigte Chlormagnesiumlösung bis auf 40 bis 50° B. eingedampft, so dass sie im Wesentlichen $MgCl_2.6H_2O$ enthält. Diese Masse wird mit 4 bis 10 Proc. Magnesit versetzt und das Gemisch unter Ueberleitung von Luft auf Rothglut erhitzt, bis die

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 321.
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 322.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 308.
4) Giorn. Farm. Chim. 31 S. 297.

Entwickelung von Salzsäure aufhört. Das zurückbleibende, mehr oder weniger Chlor haltige Magnesiumoxychlorid wird durch Erhitzen mit Wasser in Magnesia und Chlormagnesium zerlegt (vgl. J. 1881. 277).

Gewinnung von Salzsäure aus Chlorcalcium. Angesichts der ungeheuren Menge von Chlor, welche in Form von Chlorcalcium bei technischen Zwecken verloren geht, ist es eine alte Aufgabe der technischen Chemie das Chlorcalcium wieder auf Salzsäure auszunutzen. Sobald es gelänge, aus dem Chlorcalcium hinreichend billig Salzsäure zu gewinnen, wäre eine der Hauptursachen weggeräumt, welche es bewirken, dass trotz der vielen unleugbaren Vorzüge des Ammoniaksoda-Verfahrens doch das Leblanc-Soda-Verfahren, wenn auch durch scharfe Concurrenz bedrängt, sich thatsächlich auf der früheren Höhe der Produktion erhalten hat.

Solvay (J. 1881. 277) ist bei seinen Bemühungen, wie schon u. A. Pelouze, wesentlich davon ausgegangen, die Zersetzung des Chlorcalciums mittels überhitzten Wasserdampfes durch Zusatz von Sand, Thon u. dgl. zu befördern. Diese Substanzen hindern das Schmelzen des Chlorcalciums, wodurch die Masse porös und für den Wasserdampf zugänglicher bleibt, und können durch chemische Verbindung mit dem entstehenden Kalk die Zersetzung befördern. Vor Allem könnte man dann auch hoffen, das bekanntlich selbst bei Glühhitze noch vorhandene Bestreben des Aetzkalkes zur Verbindung mit Chlorwasserstoff (dem freilich an sich die Massenwirkung des Wasserdampfes entgegenwirkt) ganz aufzuheben. Bezügliche Versuche von G. Lunge und H. Enz[1]) ergeben bei der Behandlung von Chlorcalcium mit mehr als einem Aequivalent an Kieselsäure (mit Salzsäure gereinigter Kieselguhr) in 4 Versuchen, 60,5, 66,8, 62,3, 65,9 Proc. der aus dem $CaCl_2$ der Theorie nach zu entwickelnden Salzsäure. Bei der Behandlung von Chlorcalcium mit etwas über dem doppelten Gewichte Feldspath erhielt man 66 Proc. der theoretischen Menge von Salzsäure. In der salzsauren Lösung des Rückstandes war keine aufgeschlossene Thonerde nachzuweisen. Beim Erhitzen von Chlorcalcium für sich allein im Wasserdampf erhielt man in mässiger Rothglut 54 Proc., in heller Rothglut 60 Proc. der theoretischen Menge von Salzsäure. Der Rückstand reagirte natürlich stark alkalisch. Man kann nach obigen Versuchen vermuthen, dass Chlorcalcium durch noch längeres Glühen und bei noch höherer Temperatur wohl noch mehr Salzsäure abgegeben haben würde; aber dieser Vorgang wird durch Beimengung von Kieselsäure oder Feldspath nicht merklich beschleunigt. Auf diesem Wege erzeugte Salzsäure, selbst wenn sie nach den neuesten Vorschlägen von Solvay leichter zu condensiren wäre, als man es sonst vermuthen muss, scheint jedenfalls viel zu theuer zu kommen, als dass sie mit der bei der Sulfatfabrikation nebenbei abfallenden Salzsäure concurriren könnte.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 160.

Absorption flüchtiger Stoffe. Die Thatsache, dass Chlorwasserstoff haltige Luft nach dem Durchleiten durch Ammoniak mit Salmiaknebeln erfüllt ist, erklärt Th. Schlösing[1]) dahin, dass staubförmige, in Gasen schwebende feste und flüssige Stoffe zu wenig Beweglichkeit haben, um beim Hindurchleiten der Flüssigkeit in Berührung zu kommen und von dieser festgehalten zu werden, dass diese Beweglichkeit aber durch Vergasung der Stoffe erreicht wird. Leitet man dementsprechend Schwefelsäure haltige Luft über Kochsalz bei gewöhnlicher Temperatur, so enthält die entweichende Salzsäure stets Schwefelsäure; erhitzt man dagegen das Chlornatrium auf 350°, so dass die Schwefelsäure dampfförmig wurde, so wird die Schwefelsäure völlig vom Salze zurückgehalten. Wird Salzsäure haltige Luft durch eine senkrechte Colonne geleitet, in welcher ununterbrochen Wasser hinunterrieselt, so wird die Säure nur unvollständig absorbirt, die Lösung ist aber eine vollständige, wenn die Temperatur auf 100° gebracht wird (vgl. J. 1880. 327). Wird staubförmiges kohlensaures Ammonium enthaltende Luft durch einen mit Schwefelsäure berieselten kleinen Koksthurm geleitet, so wird das Alkali nur dann völlig von der Säure zurückgehalten, wenn die Temperatur auf 100° erhöht wurde. Schlösing empfiehlt daher derartige Absorptionen nicht unter Abkühlung, sondern unter Temperaturerhöhung auszuführen.

Zur Absorption von Salzsäure aus Feuergasen verwendet H. Precht in Neu-Stassfurt (D. R. P. Nr. 19 769) Knochenkohle, die beim Filtriren von Zuckersäften Calciumcarbonat aufgenommen hat. Dieselbe wird in den Absorptionsthürmen auf Horden ausgebreitet und mit Wasser berieselt; durch dieses Verfahren wird sie gleichzeitig regenerirt. — A. de Hemptinne[2]) bespricht die Absorption von Gasen, Dämpfen u. dgl. vom Standpunkt der öffentlichen Gesundheitspflege aus (vgl. S. 265).

Bei der Bestimmung von Chlorwasserstoff in den Rauchgasen ist nach G. E. Davis[3]) zu berücksichtigen, dass diese Gase oft auch erhebliche Mengen von Chloriden enthalten. Man soll daher die Gase durch Schwefelwasserstoffwasser leiten, um die Schwefligsäure zu zersetzen, die Hälfte der erhaltenen Flüssigkeit zur Bestimmung der Gesammtmenge des Chlores mit kohlensaurem Magnesium neutralisiren, die andere Hälfte aber vorsichtig mit Baryumhydrat zur Ausfällung der Schwefelsäure versetzen, eindampfen und den Chlorgehalt der vorhandenen Chloride bestimmen.

Zur Verpackung von Säureballons verwendet O. Schleicher in Heinsberg (*D. R. P. Nr. 18 112) geflochtene, dicht anschliessende Körbe, deren abhebbarer Obertheil mit dem unteren durch Drahtösen verbunden ist.

---

1) Compt. rend. 94 S. 1187.
2) Bullet. Musée de l'Ind. [illegible] Sonderabdr.
3) Journ. Soc. Chem. [illegible]

Chlorkalk und Chlorlithion. K. Kraut[1]) meint, dass die Formel $CaOCl_2$ die empirische Zusammensetzung des Chlorkalks unrichtig ausdrückt, dass die Bildung bleichender Chlorverbindungen bei Einwirkung von Chlor auf feste Oxydhydrate nicht an die Gegenwart eines mehrwerthigen Metalles gebunden ist und dass die Zersetzung des Chlorkalks durch Kohlensäure nicht durch die Odling'sche Formel, wohl aber durch die Einwirkung von Kohlensäure auf unterchlorigsaure Salze und durch die von unterchloriger Säure auf Chlorcalcium bei Gegenwart von Kohlensäure erklärt wird (vgl. J. 1881. 281).

Nach dem Berichte von G. Lunge[2]) über neuere Fortschritte der Sodaindustrie soll das Weldon'sche Verfahren zur Darstellung von Chlor (S. 368) versuchsweise in der Fabrik von Pechiney zu Salindres eingeführt werden.

Eine Verbesserung des allbekannten alten Verfahrens von Weldon ist diesem und W. Strype (Engl. P. 1881 Nr. 222) patentirt worden. Sie besteht darin, dass die in der Salzsäure stets vorhandene Schwefelsäure durch Zusatz von Chlorcalcium als Gyps niedergeschlagen wird; dies gestattet, die Säure weit besser auszunutzen, indem man sie nach dem Ablassen aus dem Chlorentwickler nicht, wie gewöhnlich, mit kohlensaurem Kalk, sondern mit Manganschlamm neutralisirt, was nur einige Minuten dauert, dann zum Abklären stehen lässt und noch warm in den Oxydirer bringt. Der im Klärgefässe sich absetzende Schlamm ist nicht, wie der gewöhnliche, ein Gemenge von Gyps und überschüssigem kohlensaurem Kalk, durchtränkt mit Manganchlorür, sondern ist seiner „Basis“ theilweise beraubter Manganschlamm, welchen man direkt in die Chlorentwickler zurückgibt. Hierdurch wird der Verlust an Mangan auf höchstens 1 Proc. reducirt, während man durch bessere Ausnutzung der Säure etwa 16 Proc. mehr Chlorkalk gewinnt und dabei Arbeitslohn, Dampf, kohlensauren Kalk und Apparatenraum erspart. Da die Reinigung der Salzsäure nicht eine absolute ist, sondern immer ein wenig Schwefelsäure zurückbleibt, welche sich allmählich im Manganschlamm als Gyps anhäuft, so muss man von Zeit zu Zeit eine Operation der Neutralisation in der sonst gewöhnlichen Art machen. Dieses Verfahren ist schon seit längerer Zeit mit vollem Erfolge in der Fabrik zu Wicklow in Betrieb. Die Reinigung findet dort statt, indem der Salzsäure etwa 20 Vol.-Proc. der Chlorcalciumlösung zugesetzt wird, welche beim Weldon-Verfahren sonst unbenutzt abfliesst; in der Kälte wird dann fast alle Schwefelsäure als Gyps gefällt und durch ein einfaches Filter entfernt, so dass die Operation fast gar nichts kostet. Dieses Verfahren scheint gerade für Deutschland, wo Salzsäure mehr gilt als in England, grosse Beachtung zu verdienen.

Durch das Verfahren von Pechiney (J. 1881. 296) zur Herstellung von chlorsauren Salzen wird nach W. Weldon[3])

1) Liebig's Annal. 214 S. 354.
2) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 421.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 40.

der bei dem gewöhnlichen Verfahren unvermeidliche Verlust von 15 bis 25 Proc. des chlorsauren Kalis in den Mutterlaugen auf höchstens 5 Proc. vermindert. Die Veranlassung zu Pechiney's Erfindung gab das Bestreben, das jetzt zum Anilinschwarz unentbehrliche chlorsaure Natron auf billigerem Wege als früher darzustellen (vgl. S. 381). Während man es früher für unmöglich hielt, dieses Salz aus der gewöhnlichen Lauge von chlorsaurem Kalk durch Zusatz von Glaubersalz zu erhalten, weil Chlornatrium und chlorsaures Natron fast gleich löslich sind, kam Pechiney auf den Gedanken, den Umstand zu benutzen, dass die Löslichkeit des chlorsauren Natrons in der Hitze bedeutend wächst, während diejenige des Chlornatriums bekanntlich unverändert bleibt. Es gelang ihm auch wirklich, durch Eindampfen der vom Gyps getrennten gemischten Lauge und Aussoggen des Chlornatriums eine fast reine Lauge von chlorsaurem Natron zu bekommen, welche dieses Salz beim Erkalten krystallisirt lieferte. Uebelstände dieses Verfahrens waren aber noch: die grosse Menge von Glaubersalz, welche die Reaction $2Ca(ClO_3)_2 + 11CaCl_2 + 13Na_2SO_4 = 4NaClO_3 + 22NaCl + 13CaSO_4$ erfordert; der unvermeidliche Verlust an chlorsaurem Natron bei der Trennung von der grossen Menge Gyps und beim Aussoggen von 22 Aeq. NaCl auf $4NaClO_3$; die grosse Menge des Lösungs- und Waschwassers, welche so gut wie ganz abgedampft werden musste. Diese Uebelstände werden ganz ausserordentlich vermindert, wenn es gelingt, die 11 Mol. $CaCl_2$, welche unvermeidlicherweise bei Darstellung von 2 Mol. $Ca(ClO_3)_2$ gebildet werden, ganz oder doch grossentheils zu entfernen, weil dann die Menge des Gypses und Kochsalzes bedeutend verringert wird, und dies ist eben durch Pechiney's neues Verfahren gelungen. Dieses wird in Salindres folgendermaasen ausgeführt. Die rohe Lauge von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium, welche 25° B. zeigt, wird auf 48° B. eingedampft und dann wenigstens auf 12°, aber nicht unter 10° abgekühlt. Bei 12° krystallisiren von den 11 Mol. $CaCl_2$ 8,6 Mol. in Form von $CaCl_2.2H_2O$ aus; aber unter 10° würde auch chlorsaurer Kalk mit auskrystallisiren. Die zwischen 12 und 10° erzeugten Krystalle enthalten keinen krystallisirten chlorsauren Kalk und sind so beschaffen, dass sie sich durch Ausschleudern fast vollkommen von der Mutterlauge trennen lassen. Diese enthält nun eine Lösung von 1 Mol. $Ca(ClO_3)_2$ auf 1,2 Mol. $CaCl_2$. Man verdünnt sie mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt dann 3mal 1,2 Mol. Kalk hinzu und erwärmt auf 80°, wodurch unlösliches Calciumoxychlorid entsteht; man lässt abkühlen und trennt das letztere durch Ausschleudern von der Mutterlauge, welche jetzt auf 1 Mol. chlorsaures Salz nur 0,3 Mol. Chlorcalcium enthält, also nur $^1/_{18}$ von der ursprünglichen Menge, so dass der oben erwähnte Verlust wesentlich verringert wird. Zwar hält das Calciumoxychlorid viel chlorsaures Salz mechanisch zurück; aber dies thut nichts, da es mit frischem Kalk gemengt zur Darstellung von neuem chlorsaurem Kalk dient, was beiläufig ohne Wärmeentwickelung vor sich geht, da die bei der Einwirkung des

Chlores auf Kalk frei werdende Wärme durch die Zersetzung des Oxychlorides gebunden wird. Die Lauge von 1 Mol. chlorsaurem Kalk und 0,3 Mol. Chlorcalcium dient aber nicht nur zur Darstellung von chlorsaurem Natron nach der Gleichung: $Ca(ClO_3)_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + 2NaClO_3$, sondern auch zu der von chlorsaurem Kali mittels Chlorkalium, und da man hierbei in der Mutterlauge nicht wie sonst 13 Mol., sondern nur 2,6 Mol. Chlorcalcium hat, so kann man eben 95 Proc. statt sonst nur 75 Proc. chlorsaures Kali aus den Laugen gewinnen. Ausserdem dürfte aber der jetzt zum ersten Male fast rein dargestellte chlorsaure Kalk eine Verwendung für sich in der Technik finden. Durch Behandlung von Schwefelsäure gibt er natürlich sofort eine Lösung von Chlorsäure, die aber in Folge der Beimischung von Chlorcalcium die niedrigeren Oxydationsstufen des Chlores enthält und wegen ihrer äusserst heftigen Wirkung auf organische Stoffe wohl in der Theerfarbenindustrie und anderweitig wichtige Verwendung finden dürfte.

Nach dem Berichte von H. Schäppi[1]) über Englands Sodaindustrie wird zur besseren Verwerthung der Salzsäure in Widnes von der Composit-Ore-Comp. der Versuch gemacht, aus schlechten Pyriten Kupfer, Zink, Blei und Silber zu gewinnen. Der Process beruht auf der Lösung der gerösteten Kiese in Salzsäure und werden dazu so grosse Mengen der letzteren verbraucht, dass voraussichtlich die Salzsäure bald einen besseren Preis finden wird, deren jetziger Preis 5 bis 8 Mark für eine Tonne beträgt. Es wird von einigen Fabriken arsenfreie Salzsäure geliefert, die durch direktes Eintragen von Schwefeleisen in rohe Salzsäure hergestellt wird. Das Chlorarsen wird durch den freiwerdenden Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen abgeschieden und das Ferrichlorid in Ferrochlorid reducirt, wodurch die Salzsäure eine weit hellere Färbung erhält und dem entsprechend begehrter ist.

Deacon's Process für Chlorkalk arbeitet seit einigen Jahren mit Erfolg, und hängt der Nichterfolg von schlechter Leitung, nicht von den Apparaten ab. Der neue Zersetzer besteht aus 6 Abtheilungen, die mit unregelmässigen Bruchstücken aus Backsteinklein von 0,5 bis 0,7 Proc. metallisches Kupfer enthalten. Alle 14 Tage wird $^1/_6$ der Beschickung, etwa 5 Tonnen, erneuert, so dass jede Beschickung 10 bis 12 Wochen arbeitet, und man immer stufenweise schlechteres Material in den Kammern hat, von dem natürlich immer das älteste erneuert wird. Ein Zersetzer arbeitet bei 480 bis 500°, und führt man Gase in denselben ein, die etwa 20° höher sind, hält die Temperatur innerhalb 10° constant und beschickt regelmässig mit frischem Backsteinklein, so erhält man eine Durchschnittszersetzung von 55 bis 60 Proc. und eine Wochenproduktion von 20 Tonnen Chlorkalk aus 50 Tonnen Chlornatrium. Mit Kohlensäure ist man nicht mehr belästigt, da die Zersetzer aus zwei eisernen Ringschalen bestehen, mit einer einzigen Fuge

1) Chem. Zeit. 1882 S. 1153.

n Feuerraume, die noch bei keinem Apparate undicht wurde. Der Druck in den Apparaten ist höchstens 2 Centim. (während früher 20 bis 40 Centim.), so dass die Chlorgase, wenn eine Undichtheit überhaupt entstehen würde, eher ins Kamin, als Feuergase in den Zersetzer eintreten würden. Leitet man die Zersetzer mit Sorgfalt so, dass die Zersetzung nicht unter 50 Proc. sinkt, so erhält man nur starken Chlorkalk von 34 bis 37,5 Proc. im Fasse. Der Durchschnitt für die heissesten Monate ist von 35,0 bis 35,5 Proc., und in kalten Wintermonaten, wo die Gase leicht getrocknet werden, kann man den Chlorkalk oft auf 36 Proc. Durchschnitt bringen. Man erhält ausnahmslos Chlorkalk von 35 Proc., seit man die Gase mit Schwefelsäure von 1,75 spec. Gew. rocknet, wozu man im Sommer für einen Apparat 5 bis 6 Tonnen raucht in 24 Stunden. Es ist sehr wichtig, dass man den Zug in den Apparaten so regelt, dass die Salzsäure immer mit genug Luft, etwa Vol. für 1 Salzsäure gemischt ist. Arbeitet man mit zu wenig Luft, o erhält man schlechte Zersetzung und der Waschthurm, der die Chlorase von Salzsäure befreit, ist der grösseren Beanspruchung nicht geachsen, man erhält Salzsäure in die Chlorkalkkammern. Weit weniger iskirt man mit zu viel Zug; es muss dieser schon bedeutend sein, wenn on der bei der Zersetzung übrig gebliebenen Salzsäure etwas durch chlechte Absorption im Waschthurme in die Kammern kommen soll.

Der Kalk wird für Deacon- und Weldon-Chlorkalk jetzt so vorereitet, dass man ihn mit so viel Wasser wie möglich löscht, doch so, ass man das Kalkhydrat noch durch die Staubsiebe arbeiten kann. So orbereitetes Kalkhydrat enthält von 24,5 bis 27 Proc. Gesammtwasser. Die Gesammtlöhne für Kalklöschen, Beschicken der Kammern, Packen von Chlorkalk, Heizen von Ueberhitzer und Zersetzer und Ueberwachung nebst Extra-Arbeit für Zurichten und Tränken des Backsteinkleins belaufen sich im Durchschnitt auf 14 bis 15 Mark für die Tonne Chlorkalk. Für Kupfer rechnet man 1 Mark für 1 Tonne und braucht für eine solche 400 bis 500 Kilogrm. Kohle (Slack) zum Erhitzen der Apparate. — Die Angabe, Gaskell Deacon u. Co. brauchten Weldon-Chlor, um den Deacon-Chlorkalk 35-proc. zu machen, ist völlig irrig, denn Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, missglückten vollständig. Der Chlorkalk war breiig, enthielt viel Chlorat und war zum Theile so zersetzt, dass er flüssig zu den Kammerthüren hinausfloss. Ein weiterer Beweis gegen diese irrige Annahme ist der, dass Fabriken, die nur Deacon's Process allein haben, fast ausschliesslich, bis auf 2 bis 5 Proc. der Gesammtproduktion, starken Chlorkalk verkaufen.

Stellt man eine Vergleichung an zwischen den praktischen Resultaten des Deacon- und Weldon-Processes, so fällt diese zu Gunsten des ersteren aus. Es werden bei Weldon im besten Falle $^2/_5$ der angewendeten Salzsäure verwerthet, $^3/_5$ werden vollstä[illegible]erthlos; bei Deacon dagegen erhält man die Hälfte der nicht i[illegible]setzten Salzsäure 28 bis 30° Tw., die and[illegible] 8 [illegible]rk. Von

dem wirklich fabricirten Chlor, das sich aus dem zersetzten Braunstein berechnen lässt, findet man höchstens 70 bis 75 Proc. im Chlorkalk, eine Thatsache, die noch unaufgeklärt dasteht und nicht Verlusten an Chlor in Manganlauge und durch Undichtheiten zugeschrieben werden kann; bei Deacon dagegen erhält man alles wirklich gebildete Chlor als Chlorkalk, mit Ausnahme des im Waschwasser absorbirten. Verluste durch Undichtheiten können, da im Apparate Zug herrscht, nicht vorkommen. — Deacon's Process hat den Nachtheil, dass man bis jetzt nur das Pfannengas für Chlorkalk verwerthen kann. Man erhält nahezu $^2/_3$ des Pfannengases, also $^2/_5$ der gesammten aus Rohsalz entwickelten Salzsäure als werthbares Chlor im Chlorkalk, eine Leistung, die vom Weldon-Process noch nicht übertroffen ist.

Weldon's neue Chlorprocesse (S. 368) bedürfen grosser Aenderungen, um dem Deacon-Processe einen weiteren Vortheil abzugewinnen. Die Patente beanspruchen Oxydation eines Gemisches von syrupdicker Manganchlorürlauge und regenerirtem Mangansuperoxyd im Luftstrome, wobei Salzsäure und werthbares Chlor frei werden sollen unter Bildung von Mangansuperoxyd. Durch Versuche wurde festgestellt, dass Salzsäure dabei frei wird, Chlor aber nur in unbedeutenden, praktisch nicht verwerthbaren Mengen auftritt, und dass die Oxydation von Manganchlorür nicht weiter geht, als auf Mn_2O_3, das mit Salzsäure zu wenig Chlor bilden kann, um praktisch verwendet werden zu können. Dass Weldon's Process im Stande ist, 38 bis 39 Proc. Chlorkalk zu fabriciren, ist in so fern kein Vortheil, als man für solchen nur ausnahmsweise einen besseren Preis erhält. Gewöhnlich mischt man denselben auf 35 Proc. zurück, da es Niemandem einfallen wird, bei den niedrigen Notirungen für Chlorkalk 3 bis 4 Proc. Chlor preiszugeben.

Zur Fabrikation von chlorsaurem Kali ist augenblicklich schwacher Chlorkalk sehr begehrt, was sich aus dem niedrigen Preise für Chlorkalk und dem verhältnissmässig günstigen für Chlorat erklärt.

Wirkung des elektrischen Stromes auf Chloride. Nach J. Ostersetzer[1]) gibt eine schwache Chlornatriumlösung unter dem Einfluss des elektrischen Stromes nur Wasserstoff und Sauerstoff, concentrirte Lösungen geben unterchlorigsaures Natrium und freies Chlor. — A. Lidow und W. Tichomirow[2]) haben Versuche angestellt über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Lösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium. Bei Verwendung einer Gramme'schen Maschine enthielten die elektrolysirten Lösungen ausser freiem Chlor noch unterchlorigsaure und chlorsaure Salze. Die Einwirkung des Stromes auf die Chloridlösungen geht wahrscheinlich so vor sich, dass zuerst ein Zerfallen des Chlorids in freies Chlor und Metall stattfindet. Aus den darauf entstehenden Alkalien bildet sich nun durch Einwirkung des Chlors das unterchlorigsaure Salz,

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 308.
2) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1882 S. 212.

in Folge der Temperatursteigerung theilweise wieder unter Bildung chlorsaurem Salze zerfällt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung Cloride durch den Strom ist von der Concentration der Lösungen, Temperatur und der Natur des Salzes abhängig. Von den drei rsuchten Salzen wird am schnellsten das Chlornatrium in gesättigter ung und am schwersten das Chlorcalcium zersetzt. Die Kohlentroden werden sehr rasch abgenutzt (vgl. Bleichen).

Zur Herstellung von chlorsaurem Natrium wird nach V. Bottomley in Widness und R. S. Molesworth in Rochdale gl. P. 1881. Nr. 3005) eine Lösung von Natriumbitartrat mit chlorem Kalium gemischt, der Niederschlag von diweinsaurem Kalium ltrirt und die Lösung eingedampft (vgl. S. 377).

Zur Darstellung von Ueberchlorsäure [1]) soll man eine Lösung chlorsaurem Baryum mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen, die orsäurelösung in einer Porzellanschale verdampfen, bis die Flüssig- gelb wird, dann in kleineren Schalen bis sie wieder entfärbt ist und sse Dämpfe entwickelt, worauf man die Flüssigkeit aus einer Retorte Sandbade destillirt. 4 Kilogrm. chlorsaures Baryum geben etwa 1 ogrm. Ueberchlorsäure von 45° B.

Quantitative Bestimmung der Chlorsäure. Nach F. cher [2]) sind die beiden von H. Rose angegebenen Reductionsmittel, wefligsäure und Schwefelwasserstoff hierfür nicht empfehlenswerth, il man keine Anhaltspunkte über beendete Reduction hat. Die Reducn der Chlorsäure mit salpetrigsaurem Blei nach Toussaint ist im Erwärmen in wenigen Minuten beendet und gibt sehr gute Resultate. s von Stelling vorgeschlagene schwefelsaure Eisen in alkalischer sung ist völlig unbrauchbar; die Flüssigkeit stösst sehr heftig, die Rection geht sehr langsam vor sich. Eisenvitriol in saurer Lösung könnte rluste herbeiführen, dagegen ist seine Verwendung in neutraler Lösung hr zu empfehlen. Auch die von Thorpe und Eccles angegebene eduction mittels eingelegter verkupferter Zinkstreifen lieferte brauchre Resultate. Besser ist die Verwendung von Zinkstaub; es wurden B. 0,5 Grm. chlorsaures Kalium mit 50 Kubikcentim. Wasser, 10 Grm. lorfreiem Zinkstaub und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt d 30 Minuten gekocht. Es fand mässiges Stossen statt und nach dem ltriren und Ansäuern durch Salpetersäure wurden 0,5878 Grm. Chlorber erhalten, entsprechend 100,16 Proc. chlorsaurem Kalium. Durch se kleine Abänderung ist die Methode handlich und genau geworden d steht der mit Eisenvitriol in neutraler Lösung nicht nach. Durch kstaub in alkalischer Lösung ist die Reduction nicht auszuführen; nn nach einstündigem Kochen von 0,5 Grm. chlorsaurem Kalium mit Grm. Zinkstaub und Kalilauge waren nur wenige Procente reducirt. ich Zinkstaub in neutraler Lösung wirkt nicht energisch genug, da nur

1) Monit. scientif. 11 S. 961.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 110.

20 Proc. nach einstündigem Kochen reducirt waren. Hingegen reducirt Zink in saurer Lösung sehr schnell, nur darf man nicht zu wenig Zink anwenden, und kann die heftige Gasentwickelung Verluste herbeiführen.

Brom und Jod.

Die amerikanische Bromproduktion (vgl. J. 1880. 298) wird kurz besprochen[1]). — Die Volumgewichte der Bromwasserstoffsäure (vgl. J. 1881. 298) verschiedener Concentration hat J. Biel[2]) bestimmt:

Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.
1	1,0082	14	1,110	27	1,229	39	1,362
2	1,0155	15	1,119	28	1,239	40	1,375
3	1,0230	16	1,127	29	1,249	41	1,388
4	1,0305	17	1,136	30	1,260	42	1,401
5	1,038	18	1,145	31	1,270	43	1,415
6	1,046	19	1,154	32	1,281	44	1,429
7	1,053	20	1,163	33	1,292	45	1,444
8	1,061	21	1,172	34	1,303	46	1,459
9	1,069	22	1,181	35	1,314	47	1,474
10	1,077	23	1,190	36	1,326	48	1,490
11	1,085	24	1,200	37	1,338	49	1,496
12	1,093	25	1,209	38	1,350	50	1,513
13	1,102	26	1,219				

Zur Herstellung von Bromwasserstoffsäure werden nach Rother[3]) 1 Th. Schwefel und 30 Th. Wasser in einer langhalsigen Flasche gemischt, dann 15 Th. Brom hinzugegeben und unter zeitweiligem Umschütteln bei Seite gestellt, bis eine farblose Lösung entstanden ist. Dann wird das Gemisch aus einer Retorte im Sandbade destillirt, bis der Retorteninhalt zu stossen beginnt; nach dem Erkalten der Retonte wird der gefärbte Rückstand herausgenommen, von neuem destillirt und in dieser Weise fortgefahren, bis kein Destillat mehr erhalten wird.

Jodfabrikation in Peru. Nach R. Harvey[4]) werden in Tarapaca die Salpetermutterlaugen (aqua vieja), welche aus 28 Proc. Natriumnitrat, 11 Proc. Chlornatrium, 3 Proc. Natriumsulfat, 3 Proc. Magnesiumsulfat, 22 Proc. Natriumjodat und 33 Proc. Wasser bestehen, in hölzerne, mit Blei ausgekleidete Niederschlagungsgefässe laufen gelassen. Zum Ausfällen des Jods dient saures schwefligsaures Natron, erhalten durch Sättigen von unreiner Sodalösung mit den Dämpfen von brennendem Schwefel. Während der Fällung wird die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt. Das Jod scheidet sich theils auf dem Boden des Gefässes, theils an der Oberfläche ab und wird, nachdem

1) Engineering Mining Journ. 33 S. 279.
2) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1882 S. 7.
3) Chem. and Drugg.; Zeitschrift des österr. Apothekerver. 1882 S. 367.
4) Chem. Industrie 1882 S. 349.

letzteres abgeschöpft ist, in Klärgefässe gebracht und mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge geht in die Natriumnitratraffination zurück, wo sie sich von Neuem mit Jod sättigt. Das gewaschene Jod wird in einer Filterpresse theilweise von Wasser befreit und dann in Formen von 20 Centim. Durchmesser und 15 Centim. Dicke gepresst. Diese rohen Jodkuchen, welche 80 bis 85 Proc. Jod und 6 bis 10 Proc. nicht flüchtige Stoffe enthalten, werden in einer gusseisernen Retorte mit thönernen Vorlagen sublimirt. Die Fabrik von Harvey producirte in zwei Monaten 3700 Kilogrm. sublimirtes Jod (vgl. J. 1880. 328).

Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. Nach weiteren Mittheilungen über das Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide gegen Hyperoxyde in Gegenwart von Essigsäure (vgl. J. 1880. 326) bemerkt G. Vortmann[1]), dass es bei Bestimmung des Chlores neben wenig Brom genügt, das Gemenge mit Bleihyperoxyd und 2 bis 3procentiger Essigsäure 2 bis 3 mal auf dem Wasserbade einzudampfen. Soll Chlor neben wenig Jod bestimmt werden, so verdampft man mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure; bei grösseren Jodmengen ist Manganhyperoxyd vorzuziehen. Dampft man eine Gemenge von Bromid und Jodid mit Manganhyperoxyd und verdünnter Essigsäure mehrmals auf dem Wasserbade ein, so bleibt nur das Bromid zurück. Zur Bestimmung des Chlores neben Jod und Brom kocht man entweder mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure, wobei Jodide und Bromide gleichzeitig zerlegt werden, oder man verjagt erst das Jod durch Eindampfen mit Manganhyperoxyd und Essigsäure und dann das Brom durch Wiederholung derselben Operation nach Zusatz von Bleihyperoxyd.

Unterjodigsaurer Kalk. Nach G. Lunge und R. Schoch[2]) gibt Jod mit Kalkhydrat und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur neben Jodcalcium und jodsaurem Calcium eine beträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichenden Verbindung, welche jedenfalls ihrer völligen Analogie mit Chlorkalk und der nur darauf stimmenden Resultate der Analyse zufolge als „Jodkalk" angesehen werden muss und welcher die Formel $CaOJ_2$ oder $Ca(OJ)_2 + CaJ_2$ zukommt. Sie verändert sich bei Lichtabschluss nur langsam, schneller allerdings im Sonnenlicht und beim Erhitzen, wird aber doch durch vielstündiges Kochen nur zur Hälfte zerstört.

Untersuchung von Jodkalium. Schneider[3]) hat die verschiedenen Prüfungsverfahren für Jodkalium verglichen. Nach dem Verfahren von Marozeau werden 0,5 Grm. Jodkalium in 30 Kubikcentim. Wasser gelöst und dazu 0,2 Grm. Quecksilberchlorid in 50 Kubikcentim. Wasser allmählich zugesetzt. Die anfangs entstehende röthlichweisse Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln wieder verschwinden,

1) Monatshefte für Chemie 1882 S. 510.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1883.
3) Archiv der Pharm. 220 S. 39.

sonst enthält das Jodkalium fremde Salze und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. Personne verwendet in entsprechender Weise 3,324 Grm. Jodkalium und 1,355 Grm. Quecksilberchlorid in je 100 Kubikcentim. Wasser gelöst, Kaspar 2,71 Grm. Quecksilberchlorid in 100 Kubikcentim. Wasser, so dass 1 Kubikcentim. der Lösung 0,06643 Grm. Jodkalium entspricht, während 10 Grm. Jodkalium auf 50 Kubikcentim. gelöst werden (vgl. J. 1881. 298). Die vergleichenden Bestimmungen ergaben, dass die Resultate nach Kaspar mit dem Destillationsverfahren von Fresenius genügend übereinstimmen, dieses Verfahren daher wegen der leichten Ausführung besonders empfehlenswerth ist. Die Verfahren von Morezeau und Personne geben zu niedrige, die gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat zu hohe Zahlen.

Nachstehende Tabelle (Sp = Spur, r = reichlich, st = stark) zeigt die Resultate der Untersuchung von Jodkalium aus Frankreich (1 bis 3), England (4), Amerika (5 bis 8) und Deutschland (9 bis 18). Sonach waren die fremden Jodkaliumproben bei weitem nicht so gut als die deutschen; das englische enthielt sogar 4 Proc. Eisenoxyd. Es ist daher eine Prüfung beim Einkauf zu empfehlen.

	Wasser	Jodsäure	Kohlen-säure	Jod-natrium	Jodkalium nach	
					Kaspar	Fresenius
1	1,500	r	r	st	—	75,596
2	1,000	r	r	r	85,694	87,243
3	0,400	0	0	Sp	94,949	96,032
4	2,000	0	0	st	95,987	96,751
5	1,800	r	r	r	89,348	90,159
6	1,300	r	r	st	94,330	93,983
7	1,000	0	0	Sp	97,984	98,127
8	0,400	0	0	0	97,984	98,983
9	0,600	Sp	0	Sp	97,984	98,559
10	0,400	Sp	0	0	98,306	98,983
11	0,349	0	0	0	—	95,966
12	0,200	0	0	0	—	97,460
13	0,325	0	0	0	—	98,460
14	0,066	0	0	0	98,608	98,880
15	0,066	0	0	0	98,648	98,885
16	0,400	0	0	0	98,306	98,600
17	0,500	0	0	0	—	99,193
18	0,103	0	0	0	98,980	99,897

Salpeter und Salpetersäure.

Zur Werthbestimmung des rohen Salpeters durch Refraction gibt Tatlock[1]) folgendes Beispiel:

1) Chemic. News 45 S. 53.

	Analyse	Refraction
Kaliumnitrat	76,33	78,91
Kaliumsulfat	0,96	0,96
Kaliumchlorid	11,96	—
Natriumchlorid	6,65	16,03
Calciumsulfat	0,26	0,26
Magnesiumchlorid	0,27	0,27
Unlöslich	0,27	0,27
Wasser	3,30	3,30
	100,00	100,00
Refraction	23,67	21,09

A. Guyard[1]) empfiehlt die Bestimmung der Salpeter-ure als Ammoniak, da nach seinen Erfahrungen alle Stickstoff-ıerstoffverbindungen, auch die organischen Nitroverbindungen, in egenwart von Sumpfgas und Natronkalk bei Rothglut in Ammoniak ergeführt werden. Er bringt zu diesem Zweck 10 bis 15 Grm. eines menges von 5 Grm. wasserfreiem essigsaurem Natrium und 45 Grm. tronkalk in das Verbrennungsrohr, davor eine Mischung des Restes igen Gemenges mit 0,4 bis 0,5 Grm. der Stickstoffverbindung und hliesslich eine Schicht von gekörntem Natronkalk. Die weitere Aus-hrung der Analyse geschieht in bekannter Weise nach dem Will-arrentrapp'schen Verfahren. Guyard empfiehlt das Verfahren mentlich auch zur Bestimmung der Stickstoffverbindungen in Wässern . dgl. — R. Warington[2]) bespricht die Bestimmung kleiner lengen von Nitraten nach dem Schlösing'schen Verfahren mittels isenoxydulsalzen, namentlich in Boden- und Pflanzenauszügen. — . B. Kinnear[3]) empfiehlt zur Bestimmung der Salpeter-äure und Salpetrigsäure die Reduction mittels Zink und chwefelsäure in stark verdünnten Lösungen bei gewöhnlicher Tempe-atur und Messung mit dem Nessler'schen Reagenz.

Lässt man Salpetrigsäure auf eine Lösung von Rosanilin oder 'uchsin einwirken, so färbt sich nach M. Vogel die Flüssigkeit schön iolett, dann blau, dunkelgrün, schliesslich rothgelb. Löst man dem ntsprechend nach A. Jorissen[4]) 10 Milligrm. Fuchsin in 100 Kubik-entim. Eisessig und fügt zu 2 Kubikcentim. dieser Lösung etwas sal-etrigsaures Kalium hinzu, so treten bald die erwähnten Farbenerschei-ungen ein; Nitrate stören die Reaction nicht. Um Salpetrigsäure im 'asser nachzuweisen, wird dasselbe mit Essigsäure versetzt, destillirt d das Destillat mit der Lösung von Fuchsin in Eisessig geprüft.

Herstellung von Untersalpetrigsäure. Nach W. Zorn[5]) t man 10 Th. Eisenvitriol in Wasser, versetzt bis zur neutralen Re-tion mit dünner Kalkmilch und fügt zu dem erhaltenen Brei von Eisen-ydulhydrat und Gyps 1 Th. Natriumnitrit, worauf man das Gemisch

1) Compt. rend. 94 S. 951.
2) Chemic. Soc. 1882 S. 345.
3) Chemic. News 46 S. 33.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 210.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1258.

unter Kühlung der Ruhe überlässt. Die abgepresste und filtrirte Lösung wird dann mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt und mit salpetersauren Silber versetzt, worauf sofort reines Nitrosylsilber ausfällt.

Die Gährung der Nitrate, bez. deren Reduction in Gegenwart faulender Stoffe geschieht nach Gayon und Dupetit[1]) durch Organismen unter Abschluss der Luft (vgl. J. 1880. 346).

Phosphorsäure und Phosphate.

Die Phosphate der Insel Ruta, Brasilien, enthalten nach H. Pellet[2])

Phosphorsäure	26,5 bis 33,2	Proc.
Kalk	26,9 „ 37,2	
Eisenoxyd	7,4 „ 10,9	
Thonerde	9,4 „ 12,0	

Die Phosphate des südöstlichen Frankreichs untersuchte de Gasparin[3]); dieselben enthalten:

	Tavel (Gard)	Figeac
Silicate, unlöslich	8,42	8,04
Phosphorsäure	16,84	15,62
Kalk	25,75	26,57
Eisenoxyd	31,50	42,77

Das Phosphat von Tavel enthält viel, das von Figeac wenig Carbonate; beide enthalten nur Spuren von Magnesia und sehr wenig Thonerde.

Die fossilen Eier im Peruguano (vgl. J. 1881. 327) untersuchte J. Clark[4]). Pelicaneier enthielten z. B.

Kaliumsulfat	34,48
Natriumsulfat	10,45
Ammoniumsulfat	8,70
Ammoniumoxalat	31,07
Ammoniumchlorid	1,12
Ammoniumphosphat	2,21
Freie Säure	Spur
Lösliche organ. Substanz	2,74
Unlösliche organ. Substanz	0,93
Calciumphosphat	1,58
Kieselsäure	0,02
Wasser	6,70
	100,00

Nach W. Averdam ist ein grosser Theil der Phosphorsäure des Peruguanos in Wasser löslich; 5 Sorten roher Peruguano enthielten z. B. an löslicher Phosphorsäure:

1) Compt. rend. 95 S. 644.
2) Revue des industr. 6 S. 334.
3) Revue industrielle 1882 S. 390.
4) Chemic. News 45 S. 171.

	I	II	III	IV	V
esammtphosphorsäure . . .	14,40	14,51	14,31	14,15	14,13
Wasser lösliche Phosphorsäure	6,22	5,90	5,80	6,41	6,31
tratlösliche Phosphorsäure .	3,80	4,02	3,10	3,52	3,11
kohlensäurehaltigem Wasser lösliche Phosphorsäure . .	9,20	8,61	8,20	8,30	8,85

Da ferner das Ammoniak mit an Phosphorsäure gebunden ist und ine Schwefelsäure erforderlich ist, um den Guano vor Stickstoffverlust schützen, so ist nach Averdam roher Peruguano dem aufgeschlosse-n als Düngmittel vorzuziehen.

Ueber die Herstellung des Wetzlarer Doppel-Super-osphates berichtet Brunner[1]). Der auf horizontalen Mahlgängen feinstem Mehl zerkleinerte Phosphorit aus den ungemein grossen Ab-gerungen an der Lahn wird in hölzernen, mit Rührwerk versehenen ttichen mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen. Die aus den eikammern kommende Säure von 50 bis 52° B. wird mit Wasser oder i regelmässigem Betriebe mit schwach phosphorsaurem Waschwasser auf etwa 12° B. in diesen Rührbottichen verdünnt und dann langsam rch ein Becherwerk die für eine bestimmte Menge Schwefelsäure nach r praktischen Erfahrung nöthige Menge Phosphoritmehl unter stetem ihren eingetragen. Die in den Lahnphosphoriten mit dem phosphor-uren Kalk häufig zusammen vorkommenden phosphorsauren Eisen-d Thonerdeverbindungen lösen sich bei dieser Verdünnung der Schwe-lsäure nur sehr wenig; besonders ist diese natürliche phosphorsaure honerde fast unlöslich. Deshalb eignen sich zur Verarbeitung nach esem Verfahren ganz besonders die möglichst eisen- und thonerde-eien Phosphorite; beim Vorwalten von phosphorsauren Eisen- und honerdeverbindungen würden die Verluste an Phosphorsäure zu be-eutend sein.

Die Trennung der in Lösung übergegangenen Phosphorsäure von yps und unlöslichen Bestandtheilen geschieht in Filterpressen. Die in enselben zurückbleibenden Kuchen werden unter Druck mit Wasser usgelaugt, die abfliessenden Waschwasser von über 8° B. mit der ersten auge zusammen abgedampft, die ärmeren Waschflüssigkeiten wie be-erkt zur Verdünnung der Kammersäure benutzt. Die aus den Pressen wonnene Phosphorsäure von etwa 10 bis 12° B. wird nun in grossen efen bis auf etwa 55° B. entsprechend 41 bis 42 Proc. wasserfreier osphorsäure, eingedampft, ein Gehalt, der sich nach Brunners Er-rungen als der geeignetste erwiesen hat. Die Abdampfung so grosser üssigkeitsmengen wird in drei grossen gemauerten Abdampfpfannen n 31, 32 und 40 Quadratm. Oberfläche, welche durch Gas geheizt rden, bewirkt. Letzteres wird in grossen Siemens'schen Genera-en erzeugt und mit stark erhitzter Luft unmittelbar vor dem Eintritt die Abdampföfen verbrannt. Diese sind mit Gewölben überspannt; zwischen diesen und der Flüssigkeitsoberfläche hinstreichende Flamme

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 325.

bewirkt die Verdampfung. Nach genügender Concentration wird durch seitlich an den Oefen angebrachte Ventile die Phosphorsäurelösung in Kühlbottiche abgelassen und nach hinreichender Abkühlung zum Aufschliessen von Phosphaten verwendet in der Art, dass bei einem gewissen Ueberschuss von freier Phosphorsäure zwei Aequivalent des als dreibasisches Phosphat vorhandenen Kalkes, sowie aller kohlensaurer Kalk, durch Phosphorsäure zu saurem Phosphat umgesetzt werden. Es lag nun nichts näher, als das billigste und selbst gewonnene Phosphat, den Lahnphosphorit zum Aufschliessen zu verwenden; allein alle nach dieser Richtung hin angestellten Versuche sind vollständig gescheitert. Das Schlussresultat derselben war, dass beim Vermischen von Lahnphosphorit und Phosphorsäure, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei erhöhter Temperatur, nicht nur keine Phosphorsäure des Phosphorits löslich gemacht, sondern auch noch ein Theil der in der Lauge vorhanden gewesenen löslichen Phosphorsäure verloren wurde, man musste sich anderen leichter zersetzbaren und weniger Eisen- und Thonerdeverbindungen enthaltenden Rohphosphaten zuwenden. Es sind denn auch im Laufe der letzten Jahre alle möglichen Phosphate, als Baker-, Mejillones, Curaçaophosphat, Knochenkohle und Präcipität der Leimfabriken verarbeitet werden. Das Aufschliessen selber wird in gemauerten Gruben von Hand ausgeführt oder kann durch Maschinenmischung bewirkt werden, wie das Aufschliessen des gewöhnlichen Superphosphates, indem bestimmte Mengen des Rohphosphates mit bestimmten Mengen der gewonnenen Phosphorsäurelösung vermischt werden. Der Grubeninhalt erstarrt nach einigen Stunden und wird zunächst auf grosse Haufen gefahren, um nach fortschreitender Erhärtung weiter verarbeitet zu werden. Diese weitere Verarbeitung, d. h. das vollständige Trocknen und Pulvern, ist allerdings bei dieser Darstellungsweise etwas umständlicher, als bei den mit Schwefelsäure dargestellten Superphosphaten. Bei letzteren wirkt bekanntlich der sich bildende Gyps durch Aufnahme des Krystallwassers ausserordentlich schnell trocknend, bei diesem Superphosphat fehlt der Gyps, während das gebildete saure Phosphat sich nicht in gleicher Weise verhält, wie dieser. Obwohl der Grubeninhalt eine lockere poröse Masse darstellt, kann das Trocknen ohne die chemische Bindung von Wasser in den grossen Haufen nur sehr langsam vor sich gehen, da die Verdunstungsoberfläche doch nur verhältnissmässig klein ist. Zur Beschleunignng der Arbeit muss also künstliche Wärme angewendet werden, welche aber auch wieder nicht zu stark sein darf, um nicht die Bildung von pyrophosphorsauren Salzen hervorzurufen, die bei der jetzt herrschenden Bestimmungsweise der Phosphorsäure für die Fabrik Verlust wäre. Das Trocknen geschieht daher bei möglichst niederer Temperatur theils unter Ausnützung der Ausstrahlungswärme der Kiesöfen in der Schwefelsäurefabrik, theils unter Einwirkung erhitzter Luft in besonders für diesen Zweck erbauten Trockenkammern und Trockenöfen. Endlich wird das so getrocknete Material durch Desintegratoren gepulvert, feinst gesiebt und in Säcken oder Fässern — letztere aus-

chliesslich für die Sendungen nach den überseeischen Colonien — verackt zum Versandt gebracht.

Von Heine[1]) ausgeführte Düngungsversuche bei der uckerrübencultur mit Wetzlarer Doppel-Superphosphat und geöhnlichem Superphosphat ergaben bei Verwendung gleicher Mengen asserlöslicher Phosphorsäure dieselben Resultate.

K. Walter[2]) spricht sich wiederholt (vgl. J. 1879. 342) für die leichwerthigkeit der citratlöslichen mit der wasserlöslichen Phosphorure in den Düngerphosphaten aus. Darnach ist in schwerem honboden die wasserlösliche Phosphorsäure der citratlöslichen gleicherthig oder unter Umständen etwas überlegen; in an Kalk und Humus ichem Boden sind beide gleich wirksam; in leichtem sandigem Boden t die citratlösliche Phosphorsäure wirksamer als die wasserlösliche gl. J. 1880. 339).

Die Einwirkung der Schwefligsäure auf Phosphate spricht E. Rotondi[3]). Nach Gerland (vgl. J. 1864. 186; 374. 391) scheidet sich bei Erwärmen einer Lösung von phosphorurem Calcium in Schwefligsäure die Verbindung $Ca_3(HPO_4)_2.SO_3.H_2O$), beim Stehen an der Luft aber ein Gemenge von Phosphat, ılfit und Sulfat. Rotondi erhielt dagegen stets derartige Gemenge ıd erklärt dieses daraus, dass beim Verdunsten der Schwefligsäure das ure Calciumphosphat auf das saure Sulfit einwirkt: $Ca_3(PO_4)_2 + SO_2 + 4H_2O = H_4Ca(PO_4)_2 + 2H_2Ca(SO_3)_2$ und $H_4Ca(PO_4)_2 + H_2Ca(SO_3)_2 = 2HCaPO_4 + CaSO_3 + 3SO_2 + 3H_2O$ bezieh. $\mathit{aO,2HO,PO_5} + \mathit{2(CaO,HO,2SO_2)} = \mathit{2CaO,HO,PO_5} + \mathit{CaO,SO_2} + \mathit{SO_2} + \mathit{3HO}$.

Das Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphoshaten erklärt J. Post[4]) in folgender Weise. Die freie Phosphorure des Superphosphats tritt in Reaction mit Eisenoxyd und Thonerde, wie mit unaufgeschlossenem Tricalciumphosphat (oder unangegriffen bliebenem Calciumcarbonat?) wobei sich citratlösliches Eisen- und luminiumphosphat und wasserlösliches Calciumphosphat bilden. Mit r Abnahme der freien Phosphorsäure scheidet sich allmählich ein luminium-, Eisen-, Calciumphosphat aus der Gruppe der die wassersliche Phosphorsäure bildenden Phosphate ab. Während der ersten onate des Lagerns bleiben die in Wasser unlöslich gewordenen Phosate in Citrat von 40° löslich, so dass die Zunahme an citratlöslicher hosphorsäure sich deckt mit der Abnahme an wasserlöslicher Phosorsäure, später aber wird ein Theil der zurückgegangenen Phosphorure (und zwar Calciumphosphat) in 40° warmem Citrat unlöslich und ınn auch durch 90° warmes Citrat nicht in Lösung gebracht werden gl. J. 1880. 338; 1881. 322).

1) Centralbl. f. Agriculturchemie 1882 S. 15.
2) Chemic. News 45 S. 49.
3) Annal. di Chim. 74 S. 148; vergl. Chem. Zeit. 1882 S. 385.
4) Chem. Industrie 1882 S. 217.

Bestimmung der Phosphorsäure in Düngmitteln. Auf der Versammlung von Versuchsstationsmitgliedern in München am 17. September 1881[1]) bemerkte P. Wagner, dass bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure die Extraction des Superphosphates mit Wasser und die Bestimmung der Phosphorsäure, welche in den wässerigen Auszug übergegangen ist, auseinander zu halten sei.

Unter wasserlöslicher Phosphorsäure versteht man nicht die ganze Menge der Phosphorsäure, welche durch Wasser überhaupt gelöst werden kann. Auf der Conferenz der deutschen Agriculturchemiker in Magdeburg wurde beschlossen, dass darunter jene Menge verstanden werden soll, welche aus 20 Grm. Superphosphat durch 1 Liter Wasser während 2stündiger Digestion in Lösung geht. Wagner hat Versuche darüber angestellt, ob eine Digestionszeit von 2 Stunden hinreichend sei, und dabei gefunden, dass mehreremale durch längere Digestion erheblich mehr Phosphorsäure gefunden wurde, als durch 2stündige Behandlung. Dieses war z. B. der Fall bei den sogen. Doppel-Superphosphaten, welche nach dem Wetzlarer Verfahren (S. 387) gewonnen werden, und bei den unter 8 Proc. löslicher Phosphorsäure enthaltenen Phosphoritsuperphosphaten. Bei den höherprocentigen Phosphoritsuperphosphaten und den meisten übrigen Superphosphaten ist es gleichgültig, ob man die Digestionsdauer verlängert oder nicht. Bei 2 Superphosphaten war die Verlängerung der Digestionsdauer sogar von nachtheiligem Einfluss. Es erscheint daher wünschenswerth, bei Doppel-Superphosphaten und geringhaltigen Superphosphaten aus Phosphoriten die Digestionsdauer auf 24 Stunden festzusetzen, bei allen übrigen Superphosphaten aber die bisher übliche Digestionsdauer von 2 Stunden zu belassen.

Würde die bei einer längeren Digestion erhaltene grössere Ausbeute von Phosphorsäure durch eine Zersetzung zunächst unlöslicher Phosphate oder durch lösendes Einwirken der sauren Superphosphatlösung auf Eisen- und Thonerdephosphate veranlasst, so wäre ein Bedenken gegen die Verlängerung der Digestionszeit gerechtfertigt, da im Boden die Superphosphatlösung sehr rasch absorbirt wird und somit eine auflösende Wirkung auf Eisen- und Thonerdephosphate nicht mehr denkbar ist. Findet aber eine Zersetzung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde durch das Wasser selbst statt, dann fällt dieses Bedenken hinweg, weil dieser Vorgang auch im Boden möglich ist. Es ist aber anzunehmen, dass eine wirkliche Zersetzung und nicht eine Lösung stattfindet. Dies geht hervor aus der Thatsache, dass durch 24stündiges Digeriren wohl mehr Phosphorsäure aus Doppelsuperphosphaten und geringhaltigen Phosphoritsuperphosphaten gelöst wird, aber nicht mehr durch Natriumacetat fällbare Phosphorsäure, stammend von Eisen- und Thonerdephosphaten. Es geht ferner auch daraus hervor, dass man nicht nur durch längeres Digeriren mehr Phos-

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 276.

das Digerirverfahren. Es wurden 10 Grm. Superphosphat auf
ıgefeuchtetes Filter gebracht und mit gleichmässig auftropfendem
r so lange behandelt, bis 500 Kubikcentim. abgelaufen waren.
erhielt um so mehr Phosphorsäure, je langsamer man auswusch.
uswaschverfahren erscheint daher nicht empfehlenswerth.

Vird beim Digeriren die Menge des verwendeten Wassers ver-
lt, so wird bei Superphosphaten welche wenig oder kein Eisen ent-
, mehr Phosphorsäure gelöst, bei Doppelsuperphosphaten und
horitsuperphosphaten ergibt dagegen eine Vermehrung des Wassers
Steigerung der Phosphorsäureausbeute. Man wird bei der Be-
ing aller Superphosphate mit mehr Wasser auch mehr Phosphor-
in Lösung bringen; aber es steht dem Process, bei welchem mehr
horsäure gelöst wird, ein anderer gegenüber, nämlich eine Aus-
ung von Eisen- und Thonerdephosphaten aus der dünneren
g. Es hat sich ja wiederholt gezeigt, dass bei mehr Wasser gerade
ilfte der Eisen- und Thonerdephosphate gelöst war. Wagner
hlt daher Doppelsuperphosphate und geringhaltige Phosphorit-
hosphate 24 Stunden lang, die übrigen Superphosphate aus Eisen
und von Eisen freiem Material aber wie bisher 2 Stunden lang zu
ren. Nach längeren Verhandlungen wurde jedoch der Antrag von
lze einstimmig angenommen: Doppelsuperphosphate und Lahn-
ıoritsuperphosphate werden 24 Stunden lang, alle übrigen Super-
ıate 2 Stunden lang digerirt. —

Iach Herzfeld und Feuerlein (J. 1881. 307) zieht das
ensaure Ammonium keine genaue Grenze zwischen $^2/_3$ und ge-
em phosphorsaurem Kalk, ebensowenig thut dieses aber das
r zwischen $^1/_3$ und $^2/_3$ gesättigtem, so dass die Trennung des Di-
nphosphates vom Monocalciumphosphat mittels Wasser ebenso un-

der Gehalt an Hydratwasser, die feine Zertheilung und Verbreitungsfähigkeit des Phosphatdüngers in der Ackerkrume bestimmend für seine Werthschätzung sind. Wollte man bei der Werthbestimmung der verschiedenen Phosphatdünger auf die chemische Bindungsform der Phosphorsäure das Hauptgewicht legen, also in unserem Fall eine Trennung des Dicalciumphosphates von dem Tricalciumphosphat bezwecken, so wäre dazu die Citratmethode in ihrer jetzigen Form unbrauchbar. Es ist bereits von verschiedenen Seiten, unter Anderen von B. Tollens (J. 1881. 310) darauf aufmerksam gemacht worden, dass das übliche Reagens nicht nur das Dicalciumphosphat, sondern auch mehr oder weniger Tricalciumphosphat löst. Die Mengen von Phosphorsäure, welche aus Tricalciumphosphat in Lösung gehen, sind unter Umständen sehr gross, wie folgende im Laboratorium der Bremer Moor-Versuchs-Station ausgeführte Versuche zeigen. Verwendet wurden Tricalciumphosphat von Trommsdorf (I), gefällter phosphorsaurer Kalk von Hamburg (II), dgl. von Auvelais (III), dgl. von Salzwedel (IV); dieselben enthielten:

	I	II	III	IV
Wasser und Glühverlust	10,72	29,46	39,78	24,14
Tricalciumphosphat	88,21	21,10	22,02	46,04
Dicalciumphosphat	0	39,11	20,55	0
Eisenphosphat	0	1,10	11,00	3,10
Schwefelsaures Calcium	0	1,45	1,87	2,06
Chlorcalcium	0	7,24	4,96	10,87
Kohlensaures Calcium	0	—	0,61	5,55
Kieselsaures Calcium	0	—	—	3,38
Sand	0	1,46	—	5,71
	98,93	100,92	100,79	100,85
Es lösten sich	28,93	31,14	24,32	19,20 Proc.

Phosphorsäure beim Behandeln von 1 Grm. Substanz mit 100 Kubikcentim. neutraler Citratlösung nach Fresenius, Neubauer und Luck.

Es lösten sich mithin von der Gesammtphosphorsäure des Tricalciumphosphates annähernd 70 Proc. Unter der Voraussetzung, dass alles Dicalciumphosphat in der angewandten Citratmenge löslich war, wurden von der Gesammtphosphorsäure des Eisenphosphates und des Tricalciumphosphates gelöst im Präcipitat II 96 Proc., in III 84 und in IV 85 Proc. An eine auch nur annähernde Scheidung des Dicalciumphosphates vom Tricalciumphosphat durch Citratlösung ist somit wohl nicht zu denken. Als ferner 100 Kubikcentim. einer nach Fresenius dargestellten neutralen, mit der 4fachen Menge Wasser versetzten Citratlösung auf 0,5 und 0,1 Grm. Dicalciumphosphat gegeben wurden, erfolgte in der Lösung von 0,1 Grm. nach dem Ausfällen auf 500 Kubikcentim. in 100 Kubikcentim. des Filtrates auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, auf Zusatz von Chlormagnesiummischung entstand sofort ein Niederschlag, welcher nach dem Glühen 0,130 Grm. wog und 0,013 Grm. Kalk enthielt. In 100 Kubikcentim. desselben Filtrates entstand nach Zusatz von 20 Kubikcentim. der Citratlösung mit Magnesiummischung ein 0,121 Grm. wiegender Niederschlag, wel-

cher noch 0,004 Grm. Kalk enthielt. Die Flüssigkeit enthielt somit nicht genug Citrat, um bei Zusatz von Ammoniak sämmtlichen Kalk gelöst zu erhalten. Bei Anwendung von 0,5 Grm. hatten sich nur 22 Proc. der Phosphorsäure des Dicalciumphosphates der Lösung entzogen. Die Anwendung einer so verdünnten Lösung ist daher nicht räthlich, weil dabei kein genügender Ueberfluss von Ammoncitratlösung bleibt, um die entstehende Kalkverbindung in Lösung zu halten und selbst bei Verwendung dieser sehr verdünnten Lösung gehen erhebliche Mengen Phosphorsäure des Tricalciumphosphates in Lösung.

Man wird wahrscheinlich darauf verzichten müssen, durch Ammoncitrat eine Trennung des Dicalciumphosphates vom Tricalciumphosphat herbei zu führen, und schon nach dieser Richtung hin darf die Citratmethode der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure nicht an die Seite gesetzt werden. Dass es durch die letztere mit völlig befriedigender Sicherheit gelingt, eine Phosphorsäureform zu bestimmen, welche mittels des in jedem Boden in unbegrenzter Menge vorhandenen Lösungsmittels, des Wassers, zur feinsten und gleichmässigsten Vertheilung fähig ist und daher mit vollem Recht als die werthvollste Form angesehen wird, — das beweist die gegenüber den massenhaften nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen geradezu verschwindende Anzahl von Analysen-Differenzen.

So voll berechtigt nun auch das Verlangen erscheint, auch unter den verschiedenen nicht in beschränkten Mengen Wasser löslichen Verbindungsformen der Phosphorsäure gewisse, durch die chemische Untersuchung erkennbare Abstufungen bezüglich ihrer Werthschätzung festzustellen, so stösst man bei der Aufsuchung eines Maassstabes auf sehr erhebliche Schwierigkeiten. Am meisten berechtigt würde natürlich auch hier die Verwendung von Lösungsmitteln sein, wie sie im Boden vorkommen, also sehr grosser Mengen von Wasser, Kohlensäure und Salzlösungen (vgl. J. 1881. 324). Aber alle diese Stoffe sind den in Betracht kommenden Phosphorsäureverbindungen gegenüber so schwache Lösungsmittel, dass ein auf ihre Anwendung begründetes analytisches Verfahren manchen praktischen Schwierigkeiten begegnet. Als die Frage durch das Verlangen der Düngerfabrikanten nach einer Bestimmung der sogenannten zurückgegangenen Phosphorsäure grössere Bedeutung erlangte, sah man daher von einer Berücksichtigung der natürlichen Verhältnisse ab und griff zu einem Lösungsmittel, welches bei einer gewissen Concentration, bei einer gewissen Temperatur und Digestionszeit rohen Phosphorit nicht angriff, dagegen die Phosphorsäure eines gefällten Kalkphosphates fast ganz in Lösung brachte.

Die Bestimmungsmethode mittels citronensauren Ammoniaks, welche von Fresenius, Neubauer und Luck ausschliesslich für die Analyse der Superphosphate ausgearbeitet war, also nur den Zweck hatte, aufgeschlossene Phosphorsäure von dem unangegriffenen Rohphosphat zu trennen, ist später mit gewissen Aenderungen von Soulie und dann von Petermann (vgl. J. 1880. 339) auf alle in Wasser nicht oder

wenig lösliche Phosphate ausgedehnt, also auch dazu benutzt worden, unter den gefällten Phosphaten gewisse Abstufungen festzustellen. Der Theil Phosphorsäure eines Präcipitates, welcher in Ammoncitratlösung von einer beliebig gewählten Digestionsdauer und Temperatur sich löste, sollte einen höheren, der nicht gelöste Theil einen geringeren Werth beanspruchen. Es sind mithin nicht identische Ziele, welche von Fresenius einerseits, von den französischen und belgischen Chemikern andererseits verfolgt wurden. Petermann (vgl. J. 1880. 344) lässt bekanntlich eine ammoniakalische Ammoniumcitratlösung von 1,09 spec. Gew. 1 Stunde lang bei 35 bis 38° auf 1 Grm. Präcipitat einwirken. Wagner und R. Hercher (J. 1881. 313) fanden nun nach dem Petermann'schen Verfahren in einem Präcipitat mit 29,48 Proc. Gesammt-Phosphorsäure

bei Anwendung von	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5 Grm.
citratlösliche Phosphorsäure	25,65	23,68	22,94	21,95	19,74 Proc.

Endlich wurden bei neueren Versuchen der Moorversuchsstation gefunden bei Einwirkung einer deutlich ammoniakalischen Citratlösung

auf	0,125	0,25	0,5	1,0 Grm. Präcipitat
citratlösliche Phosphorsäure	30,84	29,76	27,67	23,58 Proc.

Herzfeld und Feuerlein (J. 1881. 307) haben ebenfalls, um die von A. König (J. 1881. 305) veröffentlichten Versuchsergebnisse zu prüfen, eine gleichbleibende Menge Citratlösung auf verschiedene Substanzmengen einwirken lassen. Von einem präcipitirten Phosphate blieben ungelöst bei Verwendung von

0,5	1	2 Grm.
6,74	7,46	7,59 Proc. Phosphorsäure.

Von diesen Zahlen schreiben sie der ersten keine grosse Beweiskraft zu, weil bei Anwendung von so geringen Substanzmengen der Fehler zu bedeutend werde. Nach Fleischer haben jedoch die bisherigen Versuche festgestellt, dass die Menge von citronensaurem Ammonium, welche man auf 1 Grm. Substanz einwirken lässt, von grösstem Einfluss auf den Ausfall des Resultates ist. Wahrscheinlich wird das letztere aber auch verschieden sein, je nachdem man mit stärkeren oder schwächeren Verdünnungen arbeitet. Während Fresenius, Neubauer und Luck auf den neutral reagirenden Superphosphatrückstand eine neutrale Lösung von Ammoncitrat einwirken lassen, wendet Petermann eine alkalische Citratlösung auch für Präcipitate an. Es ist bereits von A. König nachgewiesen worden, dass eine alkalische Citratlösung andere Resultate gibt, als eine neutrale. Diese von mehreren Seiten bestrittene Thatsache ist durch weitere Versuche festgestellt worden, in deren Kreis auch die von Herzfeld und Feuerlein verwandte kohlensaures Ammon enthaltende Citratlösung hineingezogen wurde.

Aus einem 33,99 Proc. Phosphorsäure enthaltenden Präcipitate wurden bei Innehaltung der von Petermann vorgeschlagenen Verhältnisse gelöst:

durch neutrale Citratlösung im December 1880 . 30,5 Proc. Phosphorsäure
bei Zusatz von 1,25 2,5 5 Kubikcentim. Ammoniak
23,7 23,4 21,4 Proc. Phosphorsäure
durch neutrale Citratlösung im August 1881 . 30,34 „ „
durch Ammoncarbonat haltige Lösung . . . 19,14 „ „
bei Zusatz von 2 Grm. Ammoncarbonat zu 100 Kubikcentim. neutraler Citratlösung . 20,58 „ „
bei Anwendung von 0,5 Grm. auf 100 Kubikcentim. Citratlösung im Juli 1880 durch neutrale Citratlösung . . . . 32,64 „ „
im August 1881 durch schwach alkalische Citratlösung . . . . 23,58 „ „
bei Anwendung von 2 Grm. auf 100 Kubikcentim. Citratlösung durch neutrale Citratlösung . 25,12 „ „
durch Ammoniumcarbonat haltige Lösung . . 17,01 „ „

Aus reinem Tricalciumphosphat:

bei Anwendung von 1 Grm. auf 100 Kubikcentim. Citratlösung durch neutrale Citratlösung . 28,93 „ „
durch schwach alkalische Citratlösung . . . 15,10 „ „

Von einem anderen Präcipitat mit 32,07 Proc. Gesammtphosphorsäure wurden bei Behandlung von 1 Grm. mit 100 Kubikcentim. Citratlösung ausgezogen:

durch neutrale Citratlösung . . . . 31,14 Proc. Phosphorsäure
durch schwach ammoniakalische Citratlösung . 22,66 „

Diese Versuche zeigen, dass das neutrale Ammoncitrat aus einem neutralen Phosphat weit grössere Phosphorsäuremengen löst, als die freies Ammoniak oder kohlensaures Ammon enthaltende Citratlösung, dass jedoch, falls einmal die Citratlösung alkalisch ist, weitere Zusätze von Ammoniak das Resultat nicht wesentlich mehr beeinflussen.

Wenn gegenüber den oben mitgetheilten Beobachtungen R. Wagner gefunden hat, dass ein Ammonzusatz bei der Extraktion nicht von ungünstigem Einfluss ist, so erklärt sich das daraus, dass er überhaupt nicht mit neutraler, sondern nur mit einer mehr oder weniger stark ammoniakalischen Lösung gearbeitet hat. Dass der Zusatz von Ammoniak zur neutralen Citratlösung bei Eisenphosphaten in entgegengesetzter Richtung wirkt, d. h. die Menge des in Lösung gehenden Phosphates vermehrt, geht aus den Arbeiten von Millot und von Erlenmeyer (vgl. J. 1881. 322) hervor, ebenso wird derselbe bei Thonerdephosphat wirken, da, wie längst bekannt ist, Ammoniak hydratisches Thonerdephosphat löst.

Auf einen Umstand, welcher geeignet ist, die Verallgemeinerung der Citratmethode auf alle Phosphate aussichtslos zu machen, hat zuerst P. Wagner (vgl. J. 1881. 314) aufmerksam gemacht. Er fand bei Untersuchung eines Superphosphates und eines präcipitirten Phosphates, welche in den verwandten Substanzmengen (5 bis 2,5 Grm.) gleich viel citratlösliche Phosphorsäure enthielten, dass zur Auflösung der letzteren im Superphosphat fast doppelt so viel Citratlösung nöthig war, als zur Lösung der Präcipitatphosphorsäure. Die Vermuthung, dass der Gyps-

gehalt des Superphosphates der Lösung der Phosphorsäure hinderlich sei, wurde durch die Thatsache bestätigt, dass ein mit Gyps versetztes Präcipitat erheblich weniger Phosphorsäure an Citratlösung abgab, als dasselbe ohne Gyps. Ebenso wirken Chlorcalcium und kohlensaures Calcium. Um festzustellen, wie weit der Einfluss derartiger Beimengungen unter Verhältnissen gehen kann, wie sie in der Praxis vorkommen, hat Fleischer Tricalciumphosphat mit verschiedenen Mengen von Chlorcalcium und Kreide versetzt, und zwar wurden mit 100 Kubikcentim. schwach ammoniakalischer Citratlösung behandelt

Tricalciumphosphat	Chlorcalcium	Kreide	Es wurde Phosphorsäure gelöst:
1 Grm.	Grm.	Grm.	15,20 Proc.
0,8	0,1	0,1	10,24 „
0,6	0,1	0,3	7,68 „
0,4	0,1	0,5	8,40 „

Obwohl die immer geringer werdenden Mengen von Phosphat auf eine starke Erhöhung des Phosphorsäurebefunds einwirken mussten, war die in Folge des Chlorcalcium- und Kreide-Zusatzes hervorgerufene Verminderung in der Löslichkeit doch weit überwiegend.

Die Anwendung ammoniakalischer Lösung nach Petermann gibt somit bei gefällten Kalkphosphaten weit niedrigere, bei Eisen- und wahrscheinlich auch bei Thonerdephosphaten höhere Resultate, als die neutrale Citratlösung nach Fresenius.

Durch Veränderung der Digestionsdauer und Temperatur wird somit der Befund an citratlöslicher Phosphorsäure nicht unwesentlich geändert. Das Analysenergebniss ist wesentlich mit abhängig von der Menge Citratlösung, welche auf 1 Theil Phosphat verwandt wird. Bei Anwesenheit von Gyps und Chlorcalcium mit kohlensaurem Kalk in den Phosphaten fällt der Befund an citratlöslicher Phosphorsäure weit niedriger aus, als beim Fehlen dieser Bestandtheile.

Wie willkürlich nach Ansicht von Fleischer das ganze Verfahren ist, geht hieraus hervor, willkürlich nicht blos quantitativ, indem jede geringe Veränderung der Versuchsverhältnisse das Resultat in erheblichem Grade beeinflusst, sondern auch qualitativ in Bezug auf das verwandte Lösungsmittel. Es ist schon von Millot darauf hingewiesen worden, dass andere Lösungsmittel auf die Phosphate in ganz anderer Weise einwirken als das Ammoncitrat, dass gewisse Eisen- und Thonerdephosphate in Citrat sich leichter, in Oxalat sich schwerer lösen, während bei Kalkphosphaten das Umgekehrte der Fall ist. Essigsäure, Kohlensäure lösen Kalkphosphate verhältnissmässig leicht, Eisen- und Thonerdephosphate nicht; Citratlösung verhält sich ganz anders. Bedenklich ist es auch, dass ein so wirksames Phosphat, wie das gedämpfte Knochenmehl, an Citratlösung nur sehr geringe Phosphorsäuremengen abgibt, während dasselbe nach den Versuchen der Moorversuchsstation schon in der Humussäure des Hochmoorbodens verhältnissmässig leicht [illegible]lich ist. Das Verfahren zur Bestimmung der citratlöslichen Phos-

phorsäure in Präcipitaten ist unbrauchbar und wird es, nach Fleischer, stets bleiben.

Anders liegen die Verhältnisse für die Untersuchung der zurückgegangenen Superphosphate, wo es sich nicht um eine Trennung verschiedener Gruppen künstlicher Phosphate, sondern nur um die Scheidung der aufgeschlossen gewesenen Phosphorsäure von der des Rohphosphates handelt. Hier dürfte es weit eher gelingen, das Verfahren so auszubilden, dass man die erstere vollständig in Lösung erhielte, ohne das Rohphosphat erheblich anzugreifen; dass aber die jetzt übliche Methode sowohl in der von Fresenius, als in der von Petermann ihr gegebenen Form an denselben Uebelständen krankt, welche vorhin besprochen wurden, zeigen besonders die Untersuchungen von P. Wagner und R. Hercher (J. 1881. 313).

Sehr bedenklich erscheint die Vorschrift, das Superphosphat vor der Behandlung mit Ammoncitrat zu einem höchst feinen Brei zu zerreiben. Der gröberen oder feineren Beschaffenheit des Präparates wird mithin gar nicht Rechnung getragen, obwohl dieselbe für die Vertheilung im Boden von grossem Belang sein dürfte. Wie die mechanische Beschaffenheit des Phosphates durch die Citratanalyse zum Ausdruck gebracht werden würde, falls man das Material unzerkleinert mit Citrat behandelte, zeigt folgender Versuch. Tricalciumphosphat, von Trommsdorff, wurde durch Sieben in verschiedene Korngrössen zerlegt. Es enthielt:

Korngrösse	unter 0,25	0,25 bis 0,5	0,5 bis 1,0 Millimeter
Phosphorsäure	40,69	40,61	40,69 Proc.

Der Phosphorsäuregehalt war mithin bei allen gleich. Sämmtliche Korngrössen wurden direkt in völlig gleicher Weise mit der verdünnten Citratlösung behandelt. Es wurden gelöst:

Korngrösse	unter 0,25	0,25 bis 0,5	0,5 bis 1,0 Millimeter
Phosphorsäure	10,93	9,33	4,37 Proc.

Wenn auch anzunehmen ist, dass es auf Grund weiterer Untersuchungen gelingen kann, das Verfahren zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in dem Superphosphate mittels citronensauren Ammons so weit zu vervollkommnen, dass es für die Ausübung der Dünger-Controle anwendbar wird, in ihrer jetzigen Form sichert es eine genaue Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure nicht, da das Verfahren einen wichtigen Umstand der Werthschätzung, den grösseren oder geringeren Feinheitsgrad der Phosphate ausser Acht lässt und der Ausfall der Analyse wesentlich abhängig ist von der Menge des dem Phosphat gebotenen Ammoncitrates. Die Verwendung der Citratmethode zur Werthschätzung der präcipitirten Phosphate ist so weit nicht statthaft.

Gegen die Verwendung der Citratmethode in ihrer jetzigen Form zur Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure in Superphosphaten erheben sich wesentliche Bedenken, welche erst durch weitere Untersuchungen zu heben sind. Eine andere, die genaue Bestimmung

der zurückgegangenen Phosphorsäure sichernde Methode ist zur Zeit nicht bekannt. Die bislang vorliegenden Feldversuchergebnisse lassen ein Urtheil über den landwirthschaftlichen Werth der zurückgegangenen Phosphorsäure noch nicht zu. —

Ueber die Anwendung von Citronensäurelösung in der Phosphatanalyse haben A. v. Ollech und B. Tollens[1]) weitere Versuche angestellt (vergl. J. 1881. 310). 1 Grm. Phosphat wurde mit 400 Kubikcentim. einer $^1/_4$procentigen Citronensäurelösung 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, mit Wasser auf 500 Kubikcentim. aufgefüllt, filtrirt und in 100 Kubikcentim. die Phosphorsäure bestimmt. Curaçaophosphat gab so je nach dem Grade der Feinheit folgende Procente Phosphorsäure ab:

Körner von 0,5 bis 1 Millim.	6,89
„ „ 0,25 bis 0,5 Millim.	7,19
„ „ unter 0,25 Millim.	11,02
die letzteren im Achatmörser noch höchst fein zerrieben	11,68

Es wurden nun je 5 Grm. Curaçaophosphat (I), Nassauer Phosphat oder Stoffelit (II), Spanischer Phosphat (III) und Koprolith (IV) in gleicher Weise mit einer $1^1/_4$procentigen Citronensäurelösung behandelt; es lösten sich je nach der Korngrösse Procente Phosphorsäure:

	I	II	III	IV
a)	4,06	1,82	0,43	2,70
b)	6,25	2,96	2,14	5,73
c)	7,90	4,38	—	5,39
d)	8,05	4,49	—	—

Vergleichende Versuche ergaben, dass wenn ein Unterschied in den Resultaten der direkten Fällung der Citronensäure haltenden Lösung und der nach vorheriger Zerstörung des organischen durch Glühen mit Kalk gewonnenen überhaupt besteht, er höchstens 0,1 Proc. P_2O_5 beträgt, so dass, wenn man sich darüber einigt, die einfache direkte Fällung des Citronensäureauszuges mit Molybdän anwendbar ist.

Zur Unterscheidung von Nassauer Phosphat und präcipitirten Phosphaten u. dgl. ist die Citronensäure nicht brauchbar. Andererseits scheinen die Resultate dieser Versuche viel mehr mit der thatsächlich beobachteten Wirkung der Phosphate im Acker übereinzustimmen, als die Resultate der Anwendung des citronensauren Ammons; das bekanntlich vortrefflich wirkende gedämpfte Knochenmehl z. B. gibt mit Citrat analysirt nur 1,7 Proc. P_2O_5 bez. PO_5, mit Citronensäure dagegen 15 Proc. P_2O_5, also erhebliche Mengen ab, phosphorsaures Ammoniummagnesium, dessen Wirksamkeit ebenfalls anerkannt ist, gibt an Citrat nur wenig ab, löst sich dagegen in Citronensäure. Die natürlichen Phosphate, wie Mejillones- und Bakerphosphat haben an die Citronensäure einen grossen Theil ihrer Phosphorsäure abgegeben, und in der That bricht sich nach den Resultaten älterer und neuerer Versuche mehr und mehr die Ueb

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 341.

zeugung Bahn, dass schon ihre Anwendung in rohem feinvertheiltem Zustande wenigstens in manchen Fällen grossen Nutzen schafft, indem ein Theil der Phosphorsäure den Wurzeln der Pflanzen schon im ersten Jahre auch ohne Aufschliessung erreichbar ist (vgl. S. 387).

Auf der am 18. December in Halle abgehaltenen Versammlung von Vorständen deutscher Versuchsstationen, Düngerfabrikanten und Handelschemikern wurden folgende Methoden festgestellt zur Bestimmung der Phosphorsäure in ihren verschiedenen Formen:

A. Vorbereitung der Proben im Laboratorium. 1. Trockene Proben von künstlichen Düngemitteln dürfen, namentlich wenn dieselben aus verschiedenen Materialien hergestellt sind (z. B. ammoniakalische Superphosphate) behufs besserer Zerkleinerung gesiebt werden, falls es ihrer groben Beschaffenheit wegen wünschenswerth erscheint; jedoch muss alsdann der gesammte auf dem Sieb verbliebene gröbere Antheil so fein zerkleinert werden, dass er durch die Maschen des Siebes fällt und mit dem zuerst abgesiebten Antheil gleichmässig gemischt werden kann. 2. Bei feuchteren Düngemitteln, wo letzteres nicht erreicht werden kann, ist das Sieben unstatthaft, es hat sich hier die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung in der Reibeschale zu beschränken. 3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen und die ganze Menge der Probe — nicht nur ein Theil, wie jetzt vielfach üblich, — vorzubereiten und aufzubewahren. 4. Die Aufbewahrung der Restproben soll in Gläsern mit dichtschliessenden Stöpseln, womöglich in einem kühlen Raum geschehen. 5. Bei Uebersendung von Restproben ist entweder die ganze Menge der letzteren dem controlirenden Chemiker zu übermitteln, oder es hat vor der Theilung der Probe eine sorgfältige Durchmischung in einer grossen Reibeschale zu geschehen. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bestimmt werden und zwar sollen Rohphosphate bei 100°, die Knochenkohlen bei 130° getrocknet werden. Bei Düngern, welche während des Trocknens kohlensaures Ammoniak abgeben, ist dieses ausserdem zu bestimmen. 6. Es ist dahin zu wirken, dass den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Gefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 500 Grm. Gewicht, nicht aber so kleine Proben, wie dieses jetzt vielfach geschieht, übersendet werden.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate. I. Extractions-Verfahren. 1. 20 Grm. des betreffenden Superphosphates werden in einer Reibeschale mit Wasser angeschlemmt und mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben, in eine Literflasche gespült. 2. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt. 3. Alle Superphosphate, ohne Ausnahme, werden zwei Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt und sodann abfiltrirt. 4. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. 5. Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht er-

heblich mehr als 20 Proc. beträgt, werden 200 Kubikcentim. Filtrat mit 50 Kubikcentim. einer Lösung von essigsaurem Ammon (100 Grm. reines essigsaures Ammon und 100 Kubikcentim. Acetum conc. auf 1 Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, 3mal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend gerechnet. 6. Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20 Proc. löslicher Phosphorsäure werden 100 Kubikcentim. nach dem Verdünnen mit 100 Kubikcentim. destillirtem Wasser mit 50 Kubikcentim. essigsaurem Ammon versetzt, und es wird alsdann wie oben verfahren.

II. Ausführung der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure. 1. Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 Proc. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten. 2. Zur Titration wird eine aus reinem salpetersaurem Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normalconcentration (1 Kubikcentim. = 0,005 Grm. P_2O_5) löst man 1000 Grm. salpetersaures Uran in 28 200 Kubikcentim. Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen von freier Salpetersäure mit 100 Grm. essigsaurem Ammon. 3. Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine wie oben angegeben bereitete Lösung eines etwa 16 Proc. lösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphates oder gegen eine Lösung von 7,5 Grm. Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titerstellung der Uranlösung sind dieselben Mischungsverhältnisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten wie bei der Untersuchung der Superphosphate. In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit nach der Molybdänmethode festgestellt. 4. Zur Ausführung der Titration werden 50 Kubikcentim. der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphats (darin 40 Kubikcentim. ursprüngliche Lösung und 10 Kubikcentim. essigsaure Ammonlösung) verwendet. Die Endreaction wird nach jedesmaligem lebhaftem Aufkochen über der freien Flamme oder Erwärmen im kochenden Wasserbade auf einer weissen Porzellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt.

III. Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Ausser der bekannten, allgemein als zuverlässig bewährten Methode der Phosphorsäurebestimmung wird auf Vorschlag von P. Wagner-Darmstadt nachstehendes abgekürztes Verfahren zur Prüfung empfohlen. 25 bez. 50 Kubikcentim. kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 Grm. P_2O_5 enthalten seien, werden in ein Becherglas gebracht und mit so viel concentrirter Ammonnitratlösung und mit so viel

Molybdänlösung versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit 15 Proc. Ammonnitrat enthalte und 0,1 Grm. P_2O_5 nicht unter 50 Kubikcentim. Molybdänlösung vorhanden seien. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf etwa 80 bis 90° erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung ausgewaschen. Das Becherglas wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit 2½procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in das Becherglas gespült, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und noch so viel 2½procentige Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolumen etwa 75 Kubikcentim. beträgt. Auf 0,1 Grm. P_2O_5 werden jetzt 10 Kubikcentim. Magnesiamixtur unter beständigem Umrühren eingetröpfelt und das Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, 2 Stunden zur Seite gestellt. Darauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit 2,5procentigem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und getrocknet. Den Niederschlag bringt man alsdann in einen Platintiegel, wirft auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, erhitzt bei bedecktem Tiegel, bis das Filter verkohlt ist, glüht 10 Minuten den schiefgelegten Tiegel in der Flamme des Bunsen'schen Brenners, darauf noch 5 Minuten im Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt [1]).

C. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure. Obgleich die seither zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure vorgeschlagenen und angewandten Methoden ihren Zweck anerkanntermaßen nicht erfüllen, verabredet man sich aus praktischen Gründen doch, im Falle die Forderung gestellt wird, die citratlösliche Phosphorsäure zu bestimmen, die folgende Methode anzuwenden, behält sich aber vor, in jedem einzelnen Falle auf die Mängel derselben hinzuweisen: 5 Grm. unausgewaschenes Superphosphat werden unter Zerdrücken in einer Reibschale mit 100 Kubikcentim. Petermann'scher Citratlösung in einen ¼-Literkolben gespült, 1 Stunde bei 40° digerirt, dann bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

D. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure. I. Im Knochenmehl. 5 Grm. Knochenmehl werden verascht, die erhaltene Asche in Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Entfernung der überschüssigen Säure eingedampft, mit einigen Kubikcentim. Säure aufgenommen und zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt. Von dieser Lösung

---

1) Concentration der Lösungen. 1. Molybdänlösung, 150 Grm. molybdänsaures Ammonnitrat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen. 2. Conc. Ammonnitratlösung, 750 Grm. Ammonnitrat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst. 3. Verd. Ammonnitratlösung zum Auswaschen, 150 Grm. Ammonnitrat und 10 Kubikcentim. Salpetersäure mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst. 4. Magnesiamixtur, 55 Grm. krystallisirtes Chlormagnesium und 70 Grm. Chlorammonium in 1 Liter 2½procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

werden 200 Kubikcentim. mit 50 Kubikcentim. essigsaurem Ammon versetzt und titrirt. Die Zerstörung der organischen Substanz mittels Kaliumchlorats und Salzsäure oder Salpetersäure ist an Stelle des Veraschens ebenfalls zulässig. Bei fermentirtem Knochenmehl ist dieses Oxydationsverfahren unter allen Umständen anzuwenden.

II. Im Fischguano, Fleischdünger und ähnlichen organischen stickstoffhaltigen Düngemitteln hat die Zerstörung der organischen Substanz entweder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure und Salpetersäure oder durch Schmelzen mit einem Gemisch von Soda und Salpeter oder Soda und Kaliumchlorat, nicht aber durch Veraschen zu erfolgen. Bei der Oxydation auf nassem Wege kann als Säure die Salzsäure angewendet werden, wenn beabsichtigt wird, die Phosphorsäure durch Titration zu bestimmen, andernfalls hat man Salpetersäure, bei schwer oxydirbaren Substanzen eventuell unter Zusatz einer kleinen Menge (10 Kubikcentim.) von Salzsäure zu wählen.

III. In Rohphosphaten. Im Falle dieselben organische Substanz enthalten, ist letztere nicht durch Glühen, sondern entweder durch Oxydation auf nassem Wege, oder durch Schmelzen mit einem oxydirenden Gemisch zu bestimmen. In letzterem Falle ist die Kieselsäure vor der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure sorgfältigst abzuscheiden, was bei der Oxydation auf nassem Wege nur in Ausnahmefällen nothwendig ist. Die Ausführung der Untersuchung auf Phosphorsäure erfolgt nach der gewichtsanalytischen Methode.

IV. In Superphosphaten (Gesammtphosphorsäure). Durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure event. unter Zusatz von etwas Salzsäure wird die vorhandene organische Substanz zerstört und die unlösliche Phosphorsäure gleichzeitig in Lösung gebracht; die Bestimmung der letzteren erfolgt auf gewichtsanalytischem Wege.

Bezüglich der Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure findet Th. S. Gladding[1]), dass zwar die Grenze zwischen der zurückgegangenen und der ursprünglich unlöslichen Phosphorsäure bei Phosphorit und ähnlichen Phosphaten bestimmt werden könne, nicht aber bei leicht löslichen Phosphaten. Jedes Lösungsmittel für zurückgegangene Phosphate wird auch auf die unzersetzten Phosphate lösend wirken. Am wenigsten werden die unaufgeschlossenen Phosphate durch eine ammoniakalische Ammoniumcitratlösung angegriffen und ist dieselbe daher zur Untersuchung der zurückgegangenen Phosphate zu empfehlen; nur muss man die ammoniakalische Lösung in geschlossener Flasche 30 Minuten lang bei 65° auf das Phosphat einwirken lassen.

Untersuchung zurückgegangener Phosphate. Lloyd[2]) versetzte ein Superphosphat mit je 10 Proc. Chlorcalcium (I),

---

1) Americ. Chem. Journ. 1882 S. 123.
2) Journ. Chem. Soc. 1882 S. 315.

hwefelsaurem Eisen (II), schwefelsaurem Aluminium (III) und schwefel-
urem Magnesium (IV) und behandelte die 4 Proben, welche 13,4 Proc.
hosphorsäure enthielten, mit 30- und 40proc. Ammoniumcitratlösung:

		I	II	III	IV
ösliche Phosphorsäure	. . . . . .	13,28	11,58	13,47	13,21
desgl.	in 30proc. Citrat	13,31	13,31	13,31	9,47
desgl.	in 40proc. Citrat	13,31	13,44	13,05	10,24

Magnesiumsalze vermindern demnach die Löslichkeit der Phosphor-
ure in Citratlösung.

In der Versammlung deutscher Düngerfabrikanten in Hannover
. Juni 1882) bezeichnete es Richters als fehlerhaft, dass die in
alle festgestellte Methode der Phosphorsäurebestimmung
. 399) nur ein „Zerdrücken" und nicht ein gleichmässiges Feinreiben
r zu untersuchenden Probe vorschreibe. Der Ausdruck „Zerdrücken"
i so dehnbar, dass zehn verschiedene Analysen ebenso viel verschiedene
esultate ergeben, während die Vorschrift, dass die Probe fein zerrieben
erden müsse, jeden Zweifel ausschliesse und gleichmässige Ergebnisse
fere. Albert wiess darauf hin, dass das ungenügende Zerreiben der
perphosphatkörnchen bei allen auf Lager härter werdenden Super-
osphaten, welche heute die Mehrzahl bildeten, zur Folge habe, dass in
n Gypstheilchen eingeschlossen leicht 1 bis 2 Proc. wasserlösliche
hosphorsäure zurückblieben. Es wurde schliesslich eine Prämie von
000 Mark für die beste Arbeit über die Bestimmung der assi-
ilirbaren Phosphorsäure im mittellöslichen Zustande ausgesetzt.

Die bereits (S. 401) erwähnte Bestimmung der Phosphor-
säure nach der Molybdänmethode wird ausführlich von C.
tünkel, Th. Wetzke und P. Wagner[1]) besprochen. — Zur
Herstellung der Molybdänlösung empfiehlt Kupffer-
chläger[2]) folgendes Verfahren (v. Champion und Pellet): Man
ist 10 Grm. Molybdänsäure in 15 Kubikcentim. Ammoniak, verdünnt
it 30 Kubikcentim. Wasser, tropft langsam 50 Kubikcentim. Salpeter-
ure hinzu, welche mit 50 Kubikcentim. Wasser verdünnt war und lässt
s Gemisch einige Tage bei 40 bis 45° stehen. Bei dieser Verdünnung
lt sich die Lösung längere Zeit.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphor-
äure empfiehlt H. Pemperton[3]) eine Lösung, welche im Liter
543 Grm. molybdänsaures Ammonium enthält; 1 Kubikcentim. der-
lben entspricht 3 Milligrm. Phosphorsäure. — Nach A. Joly[4]) sättigt
hosphorsäure bei Anwendung von Poirrier's Orange Nr. 3 oder von
elianthin genau ein Aequivalent Alkali, so dass Phosphorsäure in der-
lben Weise titrirt werden kann als andere einbasische Säuren. Da
ohlensäure auf diese Farbstoffe nicht einwirkt, so können zu dieser

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 353.
2) Bullet. de la Soc. chim. 36 S. 644.
3) Chemic. News 46 S. 4.
4) Compt. rend. 94 S. 529.

Titrirung auch Carbonate verwendet werden, ohne dass ein Erhitzen erforderlich wäre. Beide Azofarbstoffe, welche durch freie Säuren roth gefärbt werden, sind daher als Indicator zu empfehlen.

Kratschmer und Sztankovanszky[1]) empfehlen die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mit Silbernitrat. Die Phosphatlösung wird mit Silbernitratlösung versetzt, das Gemisch, wenn erforderlich, mit Ammoniak neutralisirt, aufgekocht und in der vom ausgeschiedenen Silbernitrat, Ag_3PO_4, getrennten Lösung das überschüssige Silber mit Chlornatrium zurücktitrirt.

Sprengstoffe.

Zur Herstellung von Sprengstoffen durch direkte Nitrirung von Kohlen, Torf u. dgl. will Hellhoff in Berlin (D. R. P. Nr. 17 822) Torf, Pech oder Paraffin mit starker Salpetersäure oder einem Gemisch von Nitraten und Schwefelsäure behandeln. Die erhaltenen Nitroprodukte sollen für sich allein, oder mit Sauerstoffträgern gemischt, als Explosivstoffe Verwendung finden. Kohlen werden als staubfeines Pulver zunächst mit Salpetersäure von 1,4 bis 1,48 spec. Gew. behandelt, das erhaltene Nitroprodukt wird mit Wasser gewaschen und dann mit concentrirtester Salpetersäure behandelt. Das so gewonnene Nitroprodukt ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und concentrirter Salpetersäure (vgl. J. 1881. 330).

Zur Darstellung von Nitroglycerin empfiehlt O. Schilling in Kattowitz (*D. R. P. Nr. 17 568) einen Trichter, welcher den Zufluss des Glycerins zum Säuregemisch regeln soll. Derselbe besteht aus einem Sammelkasten und einem mit mehreren Abfallrohren versehenen Vertheilungskasten, dessen Zugang durch das an der mit Handhabe versehenen Spindel befestigte Ventil geregelt wird.

S. H. Hinde in London (Engl. P. 1881. Nr. 2302) empfiehlt als Explosivstoff ein Gemisch von 64 Th. Nitroglycerin, 12 Th. salpetersaurem Ammonium, 0,25 Th. Walrath, 0,25 Th. Kreide, 23 Th. Kohle und 0,5 Th. Natriumbicarbonat.

Zur Herstellung von Explosivstoffen werden nach W. F. Reid in Stowmarket (D. R. P. Nr. 18 950) 100 Raumtheile der in gewöhnlicher Weise gekörnten, festen, explosiven Nitroverbindungen, namentlich Nitrocellulose, mit 50 bis 80 Raumtheilen Aethyl- oder Methylalkohol befeuchtet, getrocknet und dann durch Siebe getrieben. Dadurch soll das Pulver hartkörnig werden und seine hygroskopischen Eigenschaften verlieren.

B. G. Benedict in Rom (Oesterr. P. v. 6. Nov. 1881) will zur Herstellung von Sprengstoffen namentlich amorphen Phosphor verwenden. Zu diesem Zweck werden 2 Th. amorpher Phosphor mit Wasser verrieben, dann 8 Th. Mennige und 2 Th. chlorsaures Kalium

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 p. 523.

nzugemischt. Das Gemenge soll statt Knallquecksilber zur Anfertigung
on Zündhütchen, Zündpillen u. dgl. verwendet werden.

Als Sicherheitssprengstoff empfiehlt M. Köppel in Jicin
Oesterr. P. v. 9. Febr. 1881) folgende Gemenge für Sprengungen von
artem Gestein (I) und für weichere Gesteine, Kohle u. dgl. (II):

	I	II
Kalisalpeter	35,00	42,00
Natronsalpeter	19,00	22,00
Raffinirter Schwefel . . .	11,00	12,50
Sägemehl	9,50	10,00
Chlorsaures Kalium . . .	9,50	—
Holzkohle	6,00	7,00
Schwefelsaures Natrium . .	4,25	5,00
Blutlaugensalz	2,25	—
Raffinirter Zucker	2,25	—
Pikrinsäure	1,25	1,50
	100,00	100,00

ie Stoffe werden fein gepulvert, innig gemischt, dann mit 10 bis 15 Proc.
Vasser gemengt, bis sich entsprechend grobe Stücke bilden, welche lang-
m getrocknet werden.

Der Sprengstoff von S. R. Devine in New-York (Engl. P.
881. Nr. 5584) besteht aus chlorsaurem Kalium und Nitrobenzol, —
r von S. Sandoz[1]) in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 3923) aus 69 Th.
lpetersaurem Kalium, 9 Th. Schwefel, 10 Th. Kohle, 3 Th. Antimon-
etall, 5 Th. chlorsaurem Kalium und 4 Th. Roggenmehl (vergl. J.
881. 331).

E. Sanlaville und R. Laligant in Paris (D. R. P. Nr. 19 839;
ngl. P. 1881. Nr. 2488) empfehlen unter dem Namen Asphalin
nen Sprengstoff, welcher erst durch ein sogenanntes „Calorigen"
irksam wird: 36,1 Th. disulfosaures Kalium oder Natrium, 28,6 Th.
lpetersaures Kalium und 9,2 Th. Glycerin, und als Calorigen ein Ge-
isch aus gleichen Theilen chlorsaurem Kalium und Kohle; bei der
erbrennung des letzteren soll Salpetersäure frei werden und mit dem
lycerin Nitroglycerin bilden.

Nitroglycerin. Nach E. Makuc[2]) wurden in Bleiberg ver-
aucht:

Im Jahre	Sprengpulver	Dynamit Nr. 1
1872	28 936 Kilogrm.	50 Kilogrm.
1873	27 588	326
1874	30 150	350
1875	25 529	2 150
1876	24 152	5 550
1877	20 451	13 900
1878	4 786	24 500
1879	—	25 665
1880	—	30 900
1881	—	36 025

1) Vergl. Boston Journ. of Chem. 1882 S. 16.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 227, 238; Dingl.
olyt. Journ. 246 S. 186.

Am stärksten war der Kampf zwischen Schiesspulver und Dynamit in den J. 1875 und 1876. Im J. 1877 entschied er sich zu Gunsten des Dynamits. Bei der Ausführung einer grossen Anzahl von Hoffnungsschlägen kostete je 1 Meter Streckenvortrieb bei Dynamitarbeit 31 Proc. weniger als beim Sprengpulverbetrieb. In den Abbauen wird im Gewichtsgedinge mit 1 Kilogrm. Dynamit 4500 Kilogrm. Hauwerk erzeugt, mit 1 Kilogrm. Sprengpulver nur 3200 Kilogrm. Der Hauer erzielte damit in der Schicht 850 Kilogrm. Hauwerk, mit Dynamit aber 1200 Kilogrm., so dass sich 1 Tonne Hauwerk früher auf etwa 2,60 Mark stellte, jetzt auf etwa 2 bis 2,40 Mark. Bis zum J. 1879 wurde ausschliesslich Kieselguhrdynamit Nr. 1 bezogen; seitdem verwendet man Gelatinedynamit Nr. 1 (vgl. J. 1879. 404; 1882. 342). Andere Sprengmittel wurden vielfach angepriesen, bewährten sich aber nicht. Je billiger und — was gleichbedeutend ist — je schwächer ein Sprengstoff, um so grösser werden die Kosten der Arbeit, der Beleuchtung und des Gezähes.

Das Bestreben zur Vervollkommnung der Nitroglycerinsprengstoffe führte in Europa zur Sprenggelatine (J. 1880. 382), in Amerika zum krystallisirten Nitroglycerin, welches namentlich nach dem Verfahren von Mowbray (J. 1867. 409; 1869. 258) hergestellt wird, indem man dort gegen das flüssige Nitroglycerin denselben Argwohn hat, als hier gegen das gefrorene herrschte. Man sieht dort auf grosse Reinheit des Nitroglycerins, indem man es für höchst wahrscheinlich hält, dass die Anwesenheit von Salpetrigsäure die freiwillige Zersetzung und Explosion des Nitroglycerins veranlassen kann. Indem man nun bei der Fabrikation Luft in das Säuregemisch einleitet, befreit man die Flüssigkeit von der gefährlichen Salpetrigsäure, erzielt eine innige Mischung des Glycerins und kühlt zugleich das Gemenge ab. Hierdurch erhält man ein farbloses reines Fabrikat, welches an sich schon ungefährlich ist, aber im gefrorenen Zustande geradezu unexplodirbar wird. Ueber die Ungefährlichkeit des Mowbray'schen Sprengöles im gefrorenen Zustande wurden die umfassendsten Versuche angestellt: Zündhütchen gruben sich eher in das Sprengmaterial ein, als dass sie es zur Explosion brachten. Legte man flüssiges und festes Nitroglycerin auf einen Ambos, so bedurfte es einer Fallhöhe von 0,78 Meter, um das flüssige, und einer Fallhöhe von 2,13 Meter, um das gefrorene Nitroglycerin bei dem gleichen schmiedeisernen Fallklotze zur Explosion zu bringen. Bis in die neueste Zeit war die irrige Ansicht verbreitet, dass das gefrorene Nitroglycerin gegen Schlag und Stoss empfindlicher sei als das flüssige. Die Sache verhält sich aber, wie Beckerhinn (J. 1876. 481) gezeigt hat, gerade umgekehrt. Ein dem Nitroglycerin mitgetheilter Stoss oder Druck setzt sich in Wärme um. Der Stoss oder Druck, welcher dem Nitroglycerin mitgetheilt wird, muss also stark genug sein, dass er die Erwärmung des getroffenen Nitroglycerins auf seine Explosionstemperatur von 180° bewirkt. Um jedoch gefrorenes Sprengöl auf 180° zu erwärmen, ist offenbar mehr Wärme nöthig, als um ein gleiches Gewicht flüssiges Nitroglycerin auf dieselbe Temperatur zu bringen, da dem

gefrorenen Nitroglycerin zuerst die latente Schmelzwärme geliefert werden muss. Es ist also richtig, wenn man das Sprengöl nur in gefrorenem Zustande zur Versendung bringt; doch soll man gefrorenes Sprengöl niemals mit scharfen und spitzen Werkzeugen bearbeiten und stets nur in eigenen Dynamitwärmeapparaten mit Hilfe von heissem, nicht kochendem Wasser aufthauen. Gefrorenes Dynamit hat an sich keine Schuld an den Unglücksfällen, wohl aber der sträfliche Leichtsinn, welcher beim Aufthauen desselben vorkommt. Makuc hat Arbeiter getroffen, welche mit der Flamme des Grubenlichtes das Aufthauen gefrorener Patronen vornahmen. Eben die verhältnissmässige Sicherheit des Dynamits macht die Arbeiter sorglos, ja leider oft gedankenlos. Selbstverständlich sollen zur Verhütung von Unglücksfällen stets die weitgehendsten Vorsichtsmaassregeln Platz greifen und äusserste Strenge den Dawiderhandelnden treffen. Auch Dynamit, welches gegen Vermuthen auch heute noch mit blauem Lackmuspapier oder noch sicherer mit Jodkalium-Stärkepapier sauer reagiren sollte, ist auszuscheiden und dem Fabrikanten zur Verfügung zu stellen.

H. Münch[1]) beschreibt die Nobel'sche Dynamitfabrik zu Pressburg, welche jährlich bis 500 Tonnen Dynamit erzeugt. Die aus einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bestehende Abfallsäure, welche nach dem Nitrirungsprocess von dem Sprengöl abgeschieden wurde, wird zur Wiedergewinnung der Salpetersäure, der Rest zur Superphosphatfabrikation verwerthet. Es soll dadurch möglich geworden sein, die Preise für Dynamite erheblich herabzusetzen. Von der Fabrikation selbst ist bemerkenswerth, dass das frische Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure mittels Druckgefässe zum Nitrirapparat geführt wird, in welchem das reine Glycerin durch Einleiten in das Säuregemisch in Nitroglycerin verwandelt wird. Dieser Apparat sowie jener, in welchem das Nitroglycerin von dem Säuregemisch getrennt wird, ist mit Glasdeckeln und Beobachtungslinsen versehen, lange Thermometer reichen in das Innere, verschiedene Röhren mit Hähnen leiten kaltes Wasser zur Kühlung, Luft zur Rührung, ferner das Säuregemisch und das Glycerin in den Apparat. Der in der Hütte zur Beobachtung des Nitrirprocesses aufgestellte Arbeiter hat vorzugsweise darauf zu achten, dass die Temperatur im Gemisch nicht über 30° steigt; ist dies der Fall, so vermindert er den Zufluss von Glycerin, schliesst erforderlichen Falles denselben gänzlich, steigert die Kühlung durch Wasser oder die Luftrührung. Helfen alle diese Maassregeln nichts, oder zeigen sich durch das Erscheinen von rothen Dämpfen Anzeichen einer beginnenden Zersetzung, so schliesst er die Zuflussrohre für Glycerin und Säure, öffnet den Ablasshahn am Boden des Nitrirapparates und lässt das ganze Gemisch in darunter stehende, mit kaltem Wasser gefüllte Behälter stürzen.

Bemerkenswerth waren die gelegentlich eines Besuches des genannten Vereins am 23. April 1882 ausgeführten Brisanzproben (vergl. J.

---

1) Wochenschrift des österr. Ingenieur- und Archit.-Vereins 1882 S. 203.

1879. 417) nach dem Verfahren des Direktors Trauzl[1]). Derselbe verwendet 200 Millim. hohe Bleicylinder *A* (Fig. 82) von 200 Millim. Durchmesser mit einer 23 Millim. weiten und 120 Millim. tiefen Bohrung *e*. Diese werden mit 20 Grm. Sprengstoff geladen, welcher in einer dünnen Weissblechhülle von 23 Millim. äusserem Durchmesser und 35 Millim. Höhe bis zum Boden der Ausbohrung hinabgeschoben wird. Obenauf kommt eine dünne Scheibe aus Pappendeckel; dann wird die mit einer 3fach starken Sprengkapsel versehene Zündschnur in das Ladungsbüchschen eingedrückt und der übrige Theil der Ausbohrung mit ziemlich trockenem, gerade noch plastischem feinem Letten ausgefüllt. Beim Versuch kommt dann der Bleicylinder zwischen zwei Stahlplatten und wird in einen Eisenrahmen mittels 4 Keilen festgeklemmt. Die nicht stark hörbare Explosion erweitert je nach der Sprengmittelsorte den Hohlraum im Bleicylinder und baucht dessen Mantelfläche tonnenartig auf. Der mit Wasser ausgemessene Hohlraum fasste vor der Explosion 49,86 Kubikcentim; die Resultate der Sprengproben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Fig. 82.



Sprengmittelsorte und Bezeichnung	Zusammensetzung	Hohlraum nach der Explosion Kbcm.	Mittel aus 3 Sprengungen Kbcm.	100 Kilogrm. kosten fl. ö. W.	Anmerkung
Dynamit Nr. I alt	75 Nitroglycerin 25 Kieselguhr	980 920 960	953,3	153	Ist gegen Nässe empfindlich
Neu-Dynamit Nr. I	60 Sprenggelatine (syrupös) 40 Zumischpulver	1200 1200 1250	1216,7	148	Ist gegen Nässe nicht empfindlich
Neu-Dynamit Nr. II	45 Sprenggelatine (syrupös) 55 Zumischpulver	930 950 970	950,0	125	Nur wenig mehr
Neu-Dynamit Nr. III Zündpatrone	25 Nitroglycerin 75 Zumischpulver	700 740 720	720,0	72	Wie Nr. I alt
Neu-Dynamit Nr. III Ladepatrone	15 Nitroglycerin 85 Zumischpulver	590 550 590	576,7	62	Desgl.
Sprenggelatine	93 Nitroglycerin 7 Collodiumwolle 100 Sprenggelatine 80 Sprenggelatine 20 Dynamit I neu	1500 1550 1500	1516,7	220	Ist gegen Wasser gänzlich unempfindlich
Nitroglycerin		1790 1750 1790	1776,7	Nicht im Handel	

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1881 S. 294.

E. Lerch[1]) berichtet über die von ihm ausgeführte Prüfung
n Sprengpulver in der Fabrik Rottweil. Der verwendete,
) Millim. hohe, gegossene Bleicylinder *A* (Fig. 83 und 84) hat einen
seren Durchmesser von 140 Millim.; die 33 Millim. weite und 144
lim. tiefe Höhlung *e* ist an der Stirnseite mit einem erweiterten An-
: *a* von 64 Millim. Durchmesser bei 19 Millim. Tiefe versehen. Für
eigentliche, 33 Millim. weite Höhlung bleiben daher unter dem An-
: noch 125 Millim. im Inneren des Cylinders. In diese Höhlung
d ein entsprechend gedrehter schmiedeeiserner Zapfen *z* eingesetzt,
cher am Ansatz aufliegt und zu diesem Behuf einen Kopf von 63
lim. Durchmesser bei 20 Millim. Höhe — entsprechend dem obigen
satz — erhält, während der übrige Theil mit 32 Millim. Durchmesser
n Ansatz aus auf 64 Millim. Länge in die Höhlung hineinragt. Dieser
pfen ist nach seiner ganzen Länge in der Mittellinie mit einer 7 Millim.
iten Oeffnung für die Zündschnur durchbohrt. Die Ladung, welche
den noch bleibenden Hohlraum von 33 Millim. Lichtweite und 61
llim. Tiefe eingebracht wird, beträgt für die verschiedenen Pulver-
ten 50 Grm. Der mit Wasser ausgemessene Hohlraum fasste vor der
:plosion 60 Kubikcentim. Nachdem er wieder getrocknet ist, wird
s zu prüfende Sprengpulver eingeschüttet und der Zapfen mit Zünd-
mur *s* (Fig. 85 und 86), welche etwa zur Hälfte der Pulverhöhe in
s Pulver hineinragt und im Ganzen etwa 500 Millim. lang ist, auf-

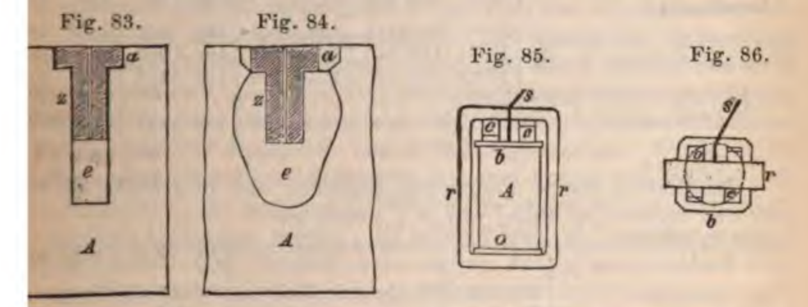


Fig. 83. Fig. 84. Fig. 85. Fig. 86.

setzt. Der Cylinder wird nun aber an der oberen Stirnseite mit einer
hmiedeisernen Deckplatte *b* versehen und auf eine gleiche Bodenplatte
gestellt, hierauf sammt den beiden Platten in einen in sich abge-
hlossenen, geschweissten, schmiedeeisernen Rahmen *r* von 35 Millim.
ırkem Vierkanteisen eingesetzt und zwischen der Deckplatte und dem
ıhmen durch 2 Paar Gegenkeile *c* festgeklemmt. Dieser Rahmen hat
)0 Millim. lichte Höhe und 155 Millim. lichte Weite, steht aufrecht
ıd ist an einer Schmalseite frei ohne besondere Befestigung in eine auf
m Boden befindliche Holzdiele eingelassen. Die ganze Vorrichtung
: daher in sich abgeschlossen und kann die Wirkung des Pulvers sich

1) Prüfung von Sprengpulver und Sprengpatronen für Bergbauzwecke;
n der Pulverfabrik Rottweil-Hamburg gef. eingesendet.

nur auf den Bleicylinder erstrecken, dessen Hohlraum durch den Schuss ausgebaucht wird. Während die Mantellinie des Cylinders vor dem Schuss eine gerade Linie bildet, ist dieselbe nach dem Schuss in der Gegend, wo das Pulver lag, nach aussen gekrümmt, so dass der Cylinder im Hohlraum und an der äusseren Begrenzungslinie eine Ausbauchung zeigt (vgl. Fig. 84). Der durch den Schuss erweiterte Hohlraum wird, wie vor dem Schuss, mit aufgelegtem Zapfen ausgemessen und so die Erweiterung durch den Schuss festgestellt. Werden die Cylinder nach Längsrichtung in der Mitte durchsägt und von dem Querschnitt Abschnitte genommen, so erhält man die graphische Darstellung der Sprengwirkung. Die so gewonnenen Resultate mit Sprengpulver der Rottweiler und anderer Württembergischen Fabriken sind nachstehend zusammengestellt, wobei zu bemerken ist, dass das Gewicht der Pulverladung 50 Grm. betrug:

		Würtemberger Sprengpulver				Rottweiler Sprengpulver			
Bezeichnung (nach Salpetergehalt)		—	65 Proc.	70 Proc.	75 Proc.	65 Proc.	70 Proc.	75 Proc.	Neue Sorte
Inhalt des Sprengraumes nach dem Schusse in Kubikcentim.	I	212	194	206	303	250	264	500	624
	II	238	206	222	257	250	287	514	584
Erweiterung des Sprengraumes durch den Schuss	I	152	134	146	243	190	204	440	564
	II	178	146	162	197	190	227	454	524
	Mittel	165	140	154	220	190	216	447	544
Erweiterung für 100 Grm. Ladung in Kubikcentim.		330	280	308	440	380	432	894	1087

In gleicher Weise untersuchte englische und Rottweiler Sprengpatronen ergaben im Mittel von je 4 Versuchen:

	Rottweil-Hamburg	Curtis and Harvey	Dickson and Co.	John Hall and Son	New Sedgwick Gunpowder Co.
Gewicht der Patrone in Gramm	47,125	52,65	50,8	48,7	57,95
Erweiterung des Sprengraumes durch den Schuss in Kubikcent.	454,75	255,6	210,5	215,0	184,2
Erweiterung für 100 Grm. Ladung in Kubikcent.	965,0	485,5	414,3	441,5	317,0

Die Sprengleistung der höher procentigen Fabrikate der Rottweiler Fabrik ist somit bemerkenswerth (Um übrigens Vergleichsresultate zu bekommen, wäre es in hohem Grade wünschenswerth, wenn diese Versuche an verschiedenen Orten völlig gleichartig ausgeführt würden).

Die Analyse von Dynamiten geschieht nach G. Lunge[1]) im Nitrometer (vgl. J. 1881. 338); im Nitrometer für Säuren kann man höchstens 0,12 Grm., im Nitrometer für Salpeter (J. 1881. 239) nur 0,3 bis 0,35 Grm. Nitroglycerin anwenden. Man wägt das Kölbchen o. dgl., in welchem sich der Verdunstungsrückstand befindet, tropft die nöthige Menge in den Becher des Nitrometers und wägt zurück. Hat man zu wenig genommen, so gibt man noch etwas zu; hat man aber schon zu viel eingetropft, so dass das beim Schütteln entwickelte Stickoxydgas nicht Raum genug vorfinden würde, so hilft man sich durch den Kunstgriff, dass man ein kleines Röllchen Filtrirpapier abwägt, etwas Nitroglycerin aus dem Becher des Nitrometers damit aufsaugt und die entnommene Menge durch eine zweite Wägung des Röllchens feststellt, um sie von der früher gewogenen Menge abzuziehen. Nun giesst man etwa 2 Kubikcentim. concentrirte reine Schwefelsäure in den Becher, saugt diese mit dem Nitroglycerin ein und spült mit einer Menge von etwa 2 und 1 Kubikcentim. Säure nach, worauf wie gewöhnlich geschüttelt wird. Die Arbeit dauert nur wenige Minuten, worauf man den Apparat $^1/_4$ Stunde stehen lässt und dann abliest. Wenn der Dynamit ausser Nitroglycerin nur noch Nitrocellulose enthält (eigentliche Spreng-Gelatine), so kann man ihn auch direkt im Nitrometer analysiren, indem man ein Stückchen abwägt, in dem Becher des Nitrometers selbst mit Schwefelsäure auflöst und die Lösung einsaugt. Dann erfährt man natürlich den Gesammtstickstoff und kann das Nitroglycerin nach dem Ausziehen mit wasserfreiem Aether und nochmalige Behandlung im Nitrometer für sich bestimmen. Dagegen lösen sich die mit nicht nitrirter Cellulose bereiteten Dynamite in Schwefelsäure zu langsam auf, um ihr direktes Einbringen in das Nitrometer empfehlen zu können und muss hier die Extraction mit Aether vorhergehen. Ganz unentbehrlich wird eine solche Extraction bei den Dynamiten, welche Salpeter enthalten, der natürlich im Nitrometer seinen Stickstoff ebenfalls als Stickoxyd abgeben würde. Es ist aber bequem, zunächst den Gesammtstickstoff, dann denjenigen des mittels Aether ausgezogenen Produktes (Nitroglycerin) und endlich den des Lösungsrückstandes nach völligem Auswaschen mit Wasser (Pyroxylin) zu bestimmen; oder aber man extrahirt diesen selben Lösungsrückstand mit Aetheralkohol (Pyroxylin) und behält dann den Salpeter im Rückstande. — Den sogenannten Trauzl'schen Dynamit (Nitroglycerin, Cellulose und Salpeter) kann man folgendermaassen analysiren: Eine grössere gewogene Menge (etwa 10 Grm.) wird im Exsiccator 24 Stunden stehen gelassen; durch Rückwägen erfährt man die Feuchtigkeit. Nun zieht man mit wasserfreiem Aether aus, was am besten geht, wenn man die Substanz in eine cylindrische Düte von Filtrirpapier bringt, die man nach der Extraction herausnimmt, zufaltet und zum Verdunsten alles Aethers vor dem Wägen liegen lässt. Das Gewicht des Rückstandes sollte sehr nahe

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 171.

dasjenige des rohen Nitroglycerins ergänzen, welches man nach Verjagen des Aethers aus dem Auszuge bei mässiger Wärme erfährt. Von letzterem Produkte wird eine kleine Probe im Nitrometer analysirt und das Rein-Nitroglycerin daraus berechnet. Der oben erhaltene Rückstand wird in dem cylinderförmigen Filter selbst in einem dazu passenden Scheidetrichter anhaltend mit heissem Wasser gewaschen, bis die Reaction auf Salpeter vollkommen verschwunden ist; der jetzt bleibende Rückstand wird erst einige Stunden bei 70 bis 80°, dann mindestens 24 Stunden im Exsiccator getrocknet und gewogen. Derselbe besteht aus Cellulose, zuweilen mit 1 bis 2 Proc. Nitrocellulose. Wenn diese bestimmt werden soll, so kann man sie durch Schwefelnatrium oder durch Aetheralkohol ausziehen. Den Salpetergehalt erfährt man hinreichend genau durch den Gewichtsverlust des mit Aether extrahirten Rückstandes beim Ausziehen mit Wasser; will man aber ganz genau verfahren, so sammelt man die Waschwässer, verdampft sie zur Trockene, wägt und analysirt einen kleinen Theil im Nitrometer (vgl. 1881. 338).

Nach W. Goebl[1]) hatten 3 Sorten Sprenggelatine (vgl. J. 1881. 341) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Collodiumwolle	9,99	8,91	9,60
Nitroglycerin	86,78	87,55	87,90
Wasser und Verlust	3,23	3,54	2,50
	100,00	100,00	100,00

während dieselbe aus 93 Proc. Nitroglycerin und 7 Proc. löslicher Schiessbaumwolle bestehen soll. Ein Dynamit Nr. I enthielt 32,7 Proc. Kieselguhr, 65,3 Proc. Nitroglycerin und 2 Proc. Feuchtigkeit; nach längerem Lagern hatte es seine Explosionskraft völlig verloren, ohne dass ein bestimmter Grund hierfür anzugeben war. Ein Dynamit neu Nr. III enthielt:

Nitroglycerin	12,15
Schwefel	13,19
Natronsalpeter	56,64
Kohle	13,86
Wasser und Verluste	4,16

100 Theile der beigemengten Kohle enthielten 4,88 Proc. Asche. Der analysirte Dynamit neu Nr. III wurde als ein mit Nitroglycerin imprägnirtes Sprengpulver bezeichnet, welches aus 4 Th. Salpeter und je 1 Th. Kohle, Schwefel und Nitroglycerin zusammengesetzt ist. Nach der Angabe des Ing. Münch wird zur Zeit Dynamit neu Nr. III aus 20 Proc. Nitroglycerin (Sprengöl) und 80 Proc. Salpeter, Schwefel und Holzmehl im Verhältnisse von 75 zu 10 zu 15 fabricirt. In der Wirkung soll das analysirte Dynamit neu Nr. III das gewöhnliche Sprengpulver [illegible] erreicht haben. — Die Kieselguhrdynamite Nr. II, III und IV [illegible]en zur Zeit nicht mehr fabricirt. Dagegen gelangen ausser der

[1]) [illegible]terr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 624.

prenggelatine, dem Kieselguhrdynamit Nr. I für Civil und Militär und em Dynamit neu III noch zwei Sorten, sogenannte gelatinirte Dynaite, zur Fabrikation, von denen das Dynamit neu I aus 65 Proc. gelanirtem Sprengöle und im Reste aus 75 Proc. Salpeter und 25 Proc. olzmehl, das Dynamit neu II aus 45 Proc. gelatinirtem Sprengöle und Reste aus 75 Proc. Salpeter und 25 Proc. Holzmehl besteht.

H. Münch[1]) bespricht die Dynamitsorten. Die Frage, ob möglich sei, Sprengstoffe zu fabriciren, welche einen ganz genau feststellten und deshalb garantirbaren Nitroglyceringehalt haben, beantortet er dahin, dass bei der Sprenggelatine der Sprengölgehalt genau tgestellt und deshalb garantirt werden kann. Bei den Dynamiten, o bei den mit Aufsaugstoffen oder Zumischpulvern abgemengten Nitrorengmitteln, kann diese Garantie innerhalb 25 Kilogrm., d. i. der jeiligen Verarbeitungsmenge, geleistet werden. Es sind also z. B. in iem Dynamite von 65 Proc. Sprengölgehalt, thatsächlich in 25 Kilon. Dynamit, 16,25 Kilogrm. Nitroglycerin enthalten. In den einnen Patronen dieser Kiste können Schwankungen von 0,5 bis 1 Proc. f- oder abwärts vorkommen.

Die Herstellung und Verwendung von Nitroglycerin Schweden besprechen G. Nordenström und A. W. Cronist[2]). Die Dynamitfabrik zu Winterviken, 3 Kilom. von Stocklm lieferte von 1870 bis 1880 1700 Tonnen Dynamit. Das Norrn'sche Ammoniakpulver (J. 1869. 255) wird zu Gyttorp bei ora hergestellt. Das Sebastin (Kohle, Salpeter und Nitroglycerin) rd zu Uddnäs dargestellt und hat diese Fabrik in den letzten 5 Jahren)0 Tonnen dieses in Schweden beliebten Sprengstoffes geliefert. euerdings wird auch Petralit (J. 1876. 502; 1881. 331) verwent. Zur Vergleichung der Sprengstoffe wirft man aus einem besonders nstruirten Mörser eine schwere Kugel durch die Explosion einer möghst kleinen Ladung des betreffenden Sprengstoffes und misst den von r Kugel zurückgelegten Weg, oder man lässt in der Mitte eines Bleilinders eine kleine Menge des Sprengstoffes explodiren (S. 408). Für wöhnlichen Dynamit, Extradynamit, Sebastin und Petralit ergab die ste Methode folgendes Verhältniss: 1,00 : 1,35 : 0,95 : 0,862. Die veite Methode lieferte für dieselben Stoffe und für Nitroglycerin die ahlen: 1,00 : 1,56 : 1,3 : 1,1 : 1,03.

Ueber Versuche mit Dynamit Nr. I berichtet F. Mauerofer[3]). Werden 28 Grm. Dynamit mittels Zündschnur und Kapsel ır Explosion gebracht, so explodiren bis auf eine Maximal-Entfernung on 120 Millim. beliebig grosse Dynamitmassen mit, indem die Luft als cplosionsübertragendes Mittel dient. Eine grosse Reihe von Versuchen bt die Maximalentfernung an, auf welche eine zur Explosion gebrachte

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 77.

2) Om Nitroglycerinhaltiga Sprängämnen, Stockholm 1880.

3) Vereinsmitth. Beil. z. Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 882 S. 19.

liche und leicht zersetzbare $Sn(NO_3)_2 20H_2O$ und ein basisches Salz $Sn_2N_2O_7$, welches schwer löslich, leicht krystallisirbar und im trockenen Zustande haltbar ist. Dieses basisch salpetersaure Zinnoxydul entsteht z. B., wenn Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. auf überschüssiges Zinn oder auf an Zinn reiche Bleilegirungen einwirkt. Verbreitet man mittels des bekannten Flüssigkeitszerstäubers Nebel solcher Säure über grössere Flächen von ausgewalztem Zinn oder an Zinn reichen Bleilegirungen, so entsteht eine an der Luft alsbald austrocknende, graue oxydische Schicht, welche sich wie das unreine basische Salz verhält, unter Funkensprühen abbrennt und durch Schlag detonirt. Beim Vorwalten der Säure entsteht dagegen das neutrale, durch Verdunsten der Lösung nicht fest werdende Salz. Das basische Salz erzeugt sich auch durch Einwirkung des Zinnes auf Metallnitrate, deren Radical durch das Zinn fällbar ist. Dahin gehören z. B. die Nitrate von Kupfer und Silber. So lässt sich die Bildung dieser Zinnverbindung leicht beobachten, wenn man eine und zwar nicht zu concentrirte Lösung von Kupfernitrat auf ein Staniolblatt streicht, welches über eine Glasplatte gebreitet ist. Auch aus an Zinn reichen Bleilegirungen entstehen derartige Gemische. Die aus dem Zinnlothe und dem feuchten Pulversatze sich bildende gefahrvolle Substanz hat den Charakter eines Gemisches, welches jenes basische Zinnnitrat, die beständigere Nitroverbindung, als wesentlichen Bestandtheil enthält.

Die Entstehung dieses Zinnnitrates erklärt sich aus folgenden Vorgängen: Zuerst ist durch die Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer Schwefelkupfer entstanden, durch dessen leicht erfolgende Oxydation schwefelsaures Kupfer sich gebildet und dieses unter Vermittelung der Feuchtigkeit mit dem Salpeter sich zu Nitrat umgesetzt hat. Die langsam entstehenden geringen Mengen des salpetersauren Kupfers sind mit dem Zinn in Berührung gekommen und haben Anlass zur Bildung des basischen, in trockenem Zustande haltbaren Zinnnitrates gegeben. So ist auf diesem Umwege das Zinn durch Reaction der ursprünglich im Salpeter gebundenen, dann in Kupfer übertragenen Säure in das durch Druck und Schlag entzündbare Nitrat verwandelt worden. Diesen Vorgängen zufolge können Gefahrzustände bei der Pulverfabrikation dadurch entstehen, dass feuchter Pulversatz mit Zinnloth in Berührung kommt, welches am kupfernen oder bronzenen Apparat oder Maschinentheilen haftet. Dringend ist es anzurathen, solches Loth an diesen Stellen zu vermeiden, statt dessen solche Theile durch Vernietung oder Verschraubung zu verbinden. Dass auch die Zinn haltigen Bronzen wegen ihres Gehaltes an Zinn (5 bis 10 Proc.) ähnlich wie die Zinnlothe zur Bildung dieser gefahrbringenden Nitrate Anlass geben könnten, ist in der Praxis der Pulverfabrikation bisher noch nicht beobachtet. Es dürfte dies darauf beruhen, dass wegen des geringen Zinngehaltes der Bronzen gegenüber den Lothen weniger Nitrat entsteht und dass vor allen Dingen diese sich nicht an einzelnen Stellen, wie in jenen Lothfugen, anhäuft.

Eine Presse zur Herstellung von prismatischem Schiesspulver beschreibt L. Schwarzkopff in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 712), — J. Pietzka in Morgenroth (*D. R. P. Nr. 16 866) einen Apparat zum Füllen von Strohhalmen mit Schiesspulver, — Cramer und Buchholz in Rönsohl (*D. R. P. Nr. 15 806) die Herstellung von Sprengpatronen aus zwei cylindrischen Sprengpulverstücken[1]; — F. C. Glaser in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 763) empfiehlt zum Pressen des Pulvers Platten aus Hartgummi.

Die chemische Theorie des Schiesspulvers bespricht sehr ausführlich H. Debus[2]). Darnach lässt sich die mittlere Zusammensetzung der Pulver von Waltham Abbey durch die Symbole $16 KNO_3 + 21,18 C + 6,63 S$ darstellen und ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt im Noble-Abel'schen Apparat (dicht verschlossener stählerner Cylinder) nach der Gleichung (2): $16KNO_3 + 21C + 5S = 5K_2CO_3 + K_2SO_4 + 2K_2S_2 + 13CO_2 + 3CO + 8N_2$. Der Rest des Schwefels, 1,63 At., verbindet sich theilweise mit Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparates. Die üblichen Jagd- und Militärpulver enthalten auf 16 Mol. Salpeter von 13 bis 22 At. Kohlenstoff und von 6 bis 8,4 At. Schwefel. Ein aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetztes Pulver liefert nach vollendeter Verwandlung kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Zweifach-Schwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff als Verbrennungsprodukte. Eine Erhöhung des Drucks während der Verbrennung scheint die Menge des Kohlenoxyds zu verringern und damit, nach Gleichung (8) die Menge des kohlensauren Kalis, Zweifach-Schwefelkaliums und der Kohlensäure zu vergrössern, die aber des schwefelsauren Kalis zu vermindern. Diese Schwankungen in den Verbrennungsprodukten sind jedoch unbedeutend. Einer Abnahme von 0,5 Mol. CO entspricht eine solche von 0,143 des schwefelsauren und eine Zunahme von 0,071 Mol. des kohlensauren Kalis, sowie eine Vermehrung des K_2S_2 um 0,071 und der Kohlensäure um 0,428 Mol. Diese Schwankungen werden wahrscheinlich nicht durch erhöhten Druck, sondern durch die damit verbundene langsamere Abkühlung veranlasst.

Die Pulververbrennung besteht aus zwei verschiedenen, nacheinander stattfindenden Processen: a) einem Oxydationsprocess, während dessen schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali, Kohlensäure und Stickstoff, vielleicht auch ein Theil des Kohlenoxyds, aber kein Schwefelkalium gebildet werden; b) einem Reductionsprocess, während dessen frei gebliebener Kohlenstoff reducirend auf das im Anfange der Verbrennung gebildete schwefelsaure Kali und freier Schwefel zersetzend auf das kohlensaure Kali einwirkt. Das Zweifach-Schwefelkalium wird während dieses zweiten Aktes der Verbrennung gebildet. Das erste Stadium der Verbrennung, die eigentliche Explosion des Pulvers, findet

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. 185.
2) Liebig's Annal. 212 S. 315; 213 S. 15.

selbst bei Schiesspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung, nach der Gleichung (3):

$$10KNO_3 + 8C + 3S = 2K_2CO_3 + 3K_2SO_4 + 6CO_2 + 5N_2$$

statt, da es jedoch wahrscheinlich ist, dass sich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird man wohl richtiger den Vorgang durch (4):

$$16KNO_3 + 13C + 5S = 3K_2CO_3 + 5K_2SO_4 + 9CO_2 + CO + 8N_2$$

darstellen. Die Pulverbestandtheile und die Verbrennungsprodukte stehen nach Gleichung 4 nahe in denselben Verhältnissen, wie nach Gleichung 3.

Das Verhältniss des Sauerstoffs im kohlensauren zu dem im schwefelsauren Kali und der Kohlensäure, wie es nach Gleichung 3 besteht, ist das einfachste Sauerstoffverhältniss, welches durch Verbrennung einer Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel zu schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden kann. Die Gleichung 3 stellt somit die möglich einfachste Vertheilung des Sauerstoffes des zersetzten Salpeters auf die genannten Verbrennungsprodukte dar. Da nun die molekularen Verhältnisse der Verbrennungsprodukte nach Gleichung 4 denen nach Gleichung 3 sehr nahe liegen, so folgt, dass das Sauerstoffverhältniss der Verbrennungsprodukte nach Gleichung 4 dem möglich einfachsten nahe entspricht. Erfolgt die Verbrennung nach Gleichung 4, also ohne Bildung von Schwefelkalium, so ist die Wärmeentwicklung die möglich grösste, welche eine Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter der Bedingung hervorbringen kann, dass die Bildungswärmen von Kohlensäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali im möglichst einfachen Verhältniss zu einander stehen. Dies Verhältniss der Bildungswärmen ist:

$$3K_2CO_3 : 5K_2SO_4 : 9CO_2 = 1 : 2{,}05 : 1{,}04.$$

Die erwähnten Beziehungen der Wärmeentwicklung und Sauerstoffvertheilung bedingen vielleicht die grössere Brennbarkeit der Mischung: $16KNO_3 + 13C + 5S$ und veranlassen so, dass die Bestandtheile von Pulversorten sehr verschiedener Zusammensetzung im ersten Stadium im Verhältniss dieser Mischung, nach Gleichung 4 verbrennen. Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel als Gleichung 4 verlangt. Dieser Mehrbetrag an Kohlenstoff und Schwefel bleibt am Ende des ersten Aktes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff wirkt nun auf das schwefelsaure Kali nach der Gleichung:

$$4K_2SO_4 + 7C = 2K_2CO_3 + 2K_2S_2 + 5CO_2 \qquad (6)$$

der Schwefel auf das kohlensaure Kali nach:

$$4K_2CO_3 + 7S = K_2SO_4 + 3K_2S_2 + 4CO_2 \qquad (5)$$

und beide vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Diese Reactionen sind endothermische, Wärme wird nicht entwickelt, sondern verbraucht, sie sind nicht explosiver Natur, sondern verlaufen verhältnissmässig langsam, so dass sie in der Praxis wohl selten zum Abschluss kommen. Die Reactionen während des zweiten Stadiums der Verbrennung setzen einen Theil des W[illegible]rraths der festen Produkte, K_2CO_3 und K_2SO_4, in Gasdruck [illegible]

Bezeichnen x, y und z positive Zahlen und a die Zahl, welche anzeigt, wie viel Moleküle Kohlenoxyd bei vollständiger Metamorphose einer gegebenen Pulvermischung von Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel entwickelt werden, dann berechnen sich die Quantitäten der Verbrennungsprodukte in Molekülen nach der Gleichung:

$$xKNO_3 + yC + zS = \begin{cases} \ \ {}^1/_{28}[\ 4x + 8y - 16z - 4a]K_2CO_3 \\ + {}^1/_{28}[20x - 16y + 4z + 8a]K_2SO_4 \\ + {}^1/_{28}[-10x + 8y + 12z - 4a]K_2S_2 \\ + {}^1/_{28}[-4x + 20y + 16z - 24a]CO_2 \\ + aCO \\ + {}^1/_2 xN_2 \end{cases} \quad (8)$$

Unter der Voraussetzung, dass $x = 16$ und $a = 0$ berechnet sich das Volumen des bei der Verbrennung entwickelten Gases nach der Gleichung:

$$V = (160 + 20y + 16z) : 14 \quad (9)$$

und die der Wärmeeinheiten nach

$$W = 1000\,[1827,154 - 16,925y - 8,788z] \quad (10)$$

Mit einer Zunahme von y und z wächst die Gas- und vermindert sich die Wärmemenge, und umgekehrt. Eine Mischung von: $16KNO_3 + 8C + 8S$ entwickelt von allen möglichen Mischungen, welche 16 Mol. Salpeter enthalten und gerade auf zu K_2CO_3, K_2SO_4, K_2S_2, CO_2 und N_2, oder nur zu drei oder vier von diesen Produkten verbrennen können, die grösste Wärme- und kleinste Gasmenge, sowie eine Mischung von $16KNO_3 + 24C + 16S$ die grösste Gas- und kleinste Wärmemenge.

Das Produkt der Gas- und Wärmemengen lässt sich als Maass für die Leistungsfähigkeit oder Arbeit bei Vergleichung verschiedener Pulversorten benutzen. Von allen Mischungen von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel, welche verbrennen können, entwickeln die, welche der Menge und Zusammensetzung nach durch $16KNO_3 + 8C + 8S$ gegeben wird, die kleinste und die durch $16KNO_3 + 24C + 16S$ dargestellte die grösste Leistungsfähigkeit oder Arbeit, bei vollständiger Verbrennung. Es lässt sich theoretisch die Zusammensetzung einer Pulvermischung angeben, welche bestimmten Anforderungen genügen soll. Wenn man gleiche Gewichte verschiedener Pulvermischungen vergleicht, hat eine Vermehrung des Schwefels über 8 Atome auf 16 Mol. Salpeter und 16 bis 24 At. Kohlenstoff entweder keine, oder eine nur unerhebliche Vermehrung der Leistungsfähigkeit zur Folge. Ein Pulver mit 8 Atomen Schwefel kann aber nicht mehr als 22 Atome Kohlenstoff enthalten; eine Mischung also, welche 16 Mol. Salpeter, 22 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Schwefel enthält, entwickelt nahe dieselbe Wirkung, wie eine aus $16KNO_3 + 24C + 16S$ bestehende. Wäre also die Aufgabe gestellt: ein Pulver herzustellen, welches bei möglichst kleinem Kohlenstoff- und Schwefelgehalt mit nahe der grösst Leistungsfähigkeit ausgerüstet ist, so würde man die Mischung: $16KN$ $+ 22C + 8S$ wählen. Die Militärpulver der meisten Nationen e. halten: $16KNO_3 + 21,2C + 6,6S$. Verhältnisse, die den theoretisch

sehr nahe liegen. — Das Schiesspulver enthält jedoch keinen reinen Kohlenstoff, sondern neben diesem noch Wasserstoff und Sauerstoff in der Holzkohle. Der Sauerstoff wird mit einem Theil des Wasserstoffs als Wasser ausgeschieden, der Rest des Wasserstoffs aber gibt zur Entstehung von Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff Veranlassung. Diese Nebenprodukte, welche nur 1 bis 2 Proc. vom verbrannten Pulver betragen, und mit der Explosion in keinem direkten Zusammenhang stehen, dürfen mithin unberücksichtigt bleiben.

Diejenigen Sprengpulver, welche einen Ueberschuss an Kohle enthalten, sollten in Folge davon langsamer verbrennen. Durch einen grösseren Wasserstoffgehalt der Kohle, d. h. weniger starkes Brennen derselben, sucht man die Brennbarkeit zu erhöhen. Der Sauerstoff der Kohle wird nicht als Wasser, sondern in Verbindung mit Kohlenstoff, als Kohlenoxyd und Kohlensäure, während der Verbrennung dieser Sorten ausgeschieden. Ein aus der Fabrik von Curtis und Harvey stammendes Sprengpulver verbrannte im Nobel-Abel'schen Apparate nach der einfachen Gleichung:

$$4KNO_3 + 7C + 2S = K_2CO_3 + K_2S_2 + 3CO_2 + 3CO + 2N_2$$

mit der einfachen Sauerstoffvertheilung: $K_2CO_3 : 3CO : 3CO_2 = 3 : 3 : 6$.

Die chemische Constitution des Knallquecksilbers erörtern E. Carstanjen und A. Ehrenberg[1]).

Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen in Gasen haben Berthelot und Vieille[2]) weitere Versuche angestellt. Die Explosionsgeschwindigkeit beträgt für Wasserstoffknallgas 2810 Meter, für Kohlenoxydknallgas 1089 Meter, gleichgiltig ob die Röhre gerade oder aufgerollt, an den Enden offen oder geschlossen, aus Blei, Glas oder Kautschuk bestand (vgl. J. 1881. 341).

H. Höfer[3]) gibt Beiträge zur Spreng- oder Minentheorie. — H. L. Abbot[4]) gibt folgende Zusammenstellung über die Wirkung verschiedener Sprengstoffe unter Wasser, die des Dynamites Nr. 1 = 100 gesetzt:

Sprenggelatine	117
Dualin	111
Hercules powder, Nr. 1	106
Dynamit, Nr. 1	100
Rend-rock	94
Schiessbaumwolle	87
Dynamit, Nr. 2	83
Mica powder, Nr. 1	83

1) Journ. f. prakt. Chemie 25 S. 232.

2) Compt. rend. 94 S. 101 und 149; 95 S. 151 und 199.

3) Dingl. polyt. Journ. 242 S. 153; 245 S. 1.

4) Report upon Experiments and Investigations to Develop a System of marine Mines for Defending the Harbors of the United States. Professional Papers of the Corps of Engineers, U. S. A., Nr. 23. By Lieut.-Colonel Henry L. Abbot. Washington 1881. Government Printing-Office. Durch Engineering Min. Journ. 33 S. 312.

Hercules powder, Nr. 2 . . .	83
Vulcan powder, Nr. 2 . . .	82
Nitroglycerin	81
Brugere powder	81
Vulcan powder, Nr. 1 . . .	78
Electric powder, Nr. 1 . . .	69
Designolle's Pulver	68
Electric powder, Nr. 2 . . .	62
Mica powder, Nr. 2	62

Comprimirte Schiessbaumwolle (J. 1880. 381) soll ein vorzügliches Sprengmittel sein, die Explosionsgase sind aber sehr unangenehm. Es sollen nun Petry und Fallenstein in Düren unter der Bezeichnung nitrirte Baumwolle einen Sprengstoff herstellen, welcher sehr unempfindlich gegen äussere Einflüsse, die Vortheile der comprimirten Schiessbaumwolle, nicht aber ihre Nachtheile besitzt. An Kraftleistung ist das Präparat dem Dynamit bei Anwendung gleicher Volume mindestens gleich und die Explosionsgase sind dem menschlichen Organismus nicht mehr schädlich. Da sich das Verhältniss des spec. Gewichts dieser Baumwolle zu dem des Dynamits wie 7 : 12 stellt, so ist der Vortheil auf Seiten der Schiessbaumwolle. Derartige günstige Resultate hat man u. A. auf der Grube Diepenlinchen bei Stolberg erhalten und soll das Präparat bereits auf mehreren Gruben mit schlechter Wetterführung den Dynamit vollständig verdrängt haben, namentlich weil die Explosionsgase weniger unangenehm wirkten, als die von Dynamit [1]).

Magnesiumverbindungen.

Zur Herstellung von Magnesia leitet Th. Schlösing in Paris (D. R. P. Nr. 18 976) eine von Sulfaten befreite Magnesialösung durch eine Reihe von Trögen, welche mit kleinen Bruchstücken von gelöschtem Kalk gefüllt sind. Die so erhaltene Magnesia ist nicht gallertartig, wie bei der Fällung von Magnesialösung mittels Kalkmilch, sondern dicht (vgl. J. 1881. 347).

Nach C. Scheibler in Berlin (D. R. P. Nr. 16 575) wird gebrannter Dolomit mit einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium behandelt: $MgO.CaO + MgSO_4 = 2MgO + CaSO_4$ bez. $MgO,CaO + MgO,SO_3 = 2MgO + CaO,SO_3$. Man lässt den Niederschlag absitzen, giesst die Flüssigkeit ab und trennt den gebildeten Gyps von dem leichteren Magnesiumhydrat mittels Schleudern.

A. Wünsche in Hamburg (D. R. P. Nr. 18 722) will die Chlormagnesiumlaugen der Kalisalzfabriken oder sonstige Magnesiasalze mit Salmiak und Ammoniak versetzen und dann Kohlensäure einleiten. Das ausgeschiedene Ammoniummagnesiumcarbonat wird in einer Schleuder durch Decken mit Ammoniakflüssigkeit gereinigt und feucht mit Magnesia vermischt: $Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + MgO = 2MgCO_3 + 2NH_3 +$

1) Glückauf 1882 Nr. 11 und 13.

H_2O. Das so gewonnene kohlensaure Magnesium wird geglüht, Kohlensäure und Ammoniak werden zu einer folgenden Zersetzung verwendet.

Zur Gewinnung von Magnesia aus Chlormagnesiumlaugen wird nach Vereinigte chemische Fabriken in Leopoldshall (D. R. P. Nr. 20277) gebrannter Kalk in Chlorcalciumlösung gelöscht. Die erhaltene Lösung enthält neben Chlorcalcium auch Calciumoxychlorid ($3CaO.CaCl_2 + 16H_2O$). Der Brei wird mit frischer Chlorcalciumlösung einem Schlämmprocesse unterworfen, die Lösung, welche vorher wiederholt zum Löschen von Kalk dienen kann, in entsprechender Menge mit den Chlormagnesiumlaugen aus der Chlorkaliumfabrikation versetzt. Der freiwerdende Kalk fällt das in diesen vorhandene Eisenoxyd, das Chlorcalcium die Schwefelsäure als Gyps. Die so gereinigte Chlormagnesiumlösung wird mit dem Haupttheil der Lösung von Calciumoxychlorid vermischt; es scheidet sich dann Magnesiumhydrat aus. Man kann auch vorher das Calciumoxychlorid auskrystallisiren lassen. Die Magnesia ist frei von Eisen und Thonerde.

Zur Gewinnung von Magnesia und Alkalisulfat aus Stassfurter Mineralien werden nach M. Sprenger in Berlin (Engl. P. 1881. Nr. 728) Kieserit, Schönit oder Kainit mit 2 Mol. Chlornatrium oder Chlorkalium auf je 1 Mol. $MgSO_4$ (bez. MgO,SO_3) unter Zuführung von Wasserdampf geglüht. Salzsäure entweicht, ein Gemisch von Magnesia und Alkalisulfat bleibt zurück.

Um aus Dolomit Magnesia herzustellen soll dieser nach P. Closson in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 1720) bei 500 bis 600° gebrannt werden, so dass nur das Magnesiumcarbonat die Kohlensäure verliert, worauf das Gemisch gepulvert und durch Gebläsewind oder in einer Waschvorrichtung die Magnesia getrennt werden soll. — In ähnlicher Weise will S. Cliff in Leeds (Engl. P. 1881. Nr. 1896) Kalk und Magnesia aus dem geglühten Dolomit dadurch trennen, dass er denselben mit einer Sulfatlösung behandelt, in welcher sich die Magnesia rasch niederschlagen soll.

Nach Th. Twynam in London (Engl. P. 1881. Nr. 4397) löst roher Holzessig aus Dolomit nur Kalk. Die Lösung von essigsaurem Calcium wird mit schwefelsaurem Magnesium versetzt und nach Abscheidung des Gypses aus der Lösung von essigsaurem Magnesium Magnesia durch Kalk gefällt.

A. Lanquetin in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 3844) will Dolomit mit Chlorcalciumlösung zersetzen (vergl. Twynam: J. 1881. 347). Chlormagnesium mit kohlensaurem Calcium unter Druck auf 150 bis 200° erhitzt soll reines kohlensaures Magnesium geben.

Die Zerlegung von Chlormagnesium in Magnesia und Salzsäure ist nach Ramdohr[1]) vollständig bei Anwendung einer oxydirenden Flamme und hochüberhitztem Wasserdampf (vgl. J. 1881. 44). Man soll auf diese Weise reine Magnesia und eine Salzsäure von

1) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 464.

21° B. gewinnen. Die so erhaltene Magnesia bildet nach Ramdohr ein sehr zartes, weisses Pulver, welches Kohlensäure und Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, wenn es nur bei 180 bis 200° getrocknet wird, diese Eigenschaft aber durch Brennen bei Weissglut wesentlich verliert. Die bei niedriger Temperatur getrocknete Magnesia ist ein vorzügliches Material für Magnesiacement (vergl. J. 1866. 354; 1878. 734); auf 5 Gewichtstheile Magnesia rechnet man ungefähr 4 Gewichtstheile einer Chlormagnesiumlösung von 25 bis 30° B. Dieser Cement verträgt einen ungewöhnlich hohen Sandzusatz, bis zum zwanzigfachen des Gewichtes, nur darf der Sand nicht durch Lehm, Erde u. dgl. verunreinigt sein. Gleichbedeutend aber ist auch die Wichtigkeit der Magnesia zur Herstellung feuerfester Steine, und zwar nicht mehr allein für den Entphosphorungsprocess (S. 108), sondern auch zur Ausfütterung von Kalk-, Cement- und Strontianitbrennöfen, wo es auf ein basisches Ofenfutter wesentlich ankommt. Die von der Firma Ramdohr, Blumenthal und Comp. dargestellte Magnesia wird zum grossen Theile von der Firma Vygen und Comp. in Duisburg verarbeitet, und es zeichnen sich die von letztgenannter Firma dargestellten Steine durch sehr grosse Härte und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einflüsse sowie selbstverständlich durch grösste Feuerbeständigkeit aus. Die Steine sind scharf und genau in der Form, von dunkelgelber Farbe und zeigen ein spec. Gew. von 2,9 bis 3,0. Sinterungsmittel sind für die Magnesiasteine nicht nothwendig, sobald man dieselben bei hinreichend hoher Temperatur (höchster Weissglut) fertig brennt (vgl. S. 373).

Zur Herstellung feuerfester Massen aus Dolomit (vergl. J. 1881. 558) will A. Braconnier in Paris (Engl. P. 1880. Nr. 4844) gebrannten Dolomit mit Salmiaklösung behandeln, in die von der pulverförmig abgeschiedenen Magnesia getrennte Chlorcalciumlösung Kohlensäure und bei obiger Zersetzung entwickeltes Ammoniak leiten, um wieder Chlorammonium zu erhalten.

Aus den Analysen von Fuhse[1]) ergibt sich nach K. Kraut, dass die Magnesia alba und zwar sowohl die durch Doppelzersetzung wie die aus dem Bicarbonat dargestellte auf 5 Mol. MgO 4 Mol. CO_2 hält. Sie verliert bei 100° mit dem Wasser etwas Kohlensäure, ohne dass der Rückstand eine einfache Formel zeigt; durch anhaltendes Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser kann der Kohlensäuregehalt auf das Verhältniss $4MgO, 3CO_2$ herabgedrückt werden, aber er sinkt auch dann nicht bis zu dem von der Formel $7MgO, 5CO_2$ geforderten herab (vgl. J. 1881. 349).

Baryum-, Strontium- und Calciumverbindungen.

Herstellung von Chlorbaryum. Nach B. Lach in Wien (D. R. P. Nr. 19 188) wird bei der Reduction von Schwerspath mit Kohle Chlorwasserstoff über die glühende Masse geleitet, so dass man gleich

1) Archiv der Pharm. 220 S. 180.

Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff erhält. Die Aufschliessung soll eine vollständigere und die Aufschliessungstemperatur eine niedrigere sein als bisher. Die Sulfate der übrigen Erdalkalimetalle können in gleicher Weise verarbeitet werden.

Herstellung von Baryumoxyd. Wenn nach E. J. Maumené in Lyon (D. R. P. Nr. 17 385) schwefelsaures Baryum mit Eisenoxyd auf 1000 bis 1200° erhitzt wird, so entweichen Schwefligsäure und Sauerstoff, zurück bleibt eine Verbindung von $Fe_2O_3.BaO$, welcher jedoch das Baryumoxyd nicht durch das Wasser entzogen werden kann. Sie wird daher bei Rothglut mit Wasserstoff reducirt, worauf das Baryumoxyd von dem metallischen Eisen getrennt werden kann. Wird das reducirte Gemisch von Eisen und Baryumoxyd mit Schwefelbaryum behandelt, so erhält man Baryumoxyd und Schwefeleisen: $Fe_2.BaO + 2BaS + 2H_2O = 3BaO + 2FeS + 2H_2$.

Verfahren zur Darstellung von Baryumaluminat und Alkalialuminat. Nach A. Tedesco in Mügeln (D. R. P. Nr. 19 767) wird fein gepulverter Schwerspath mit Thonerdehydrat, Bauxit oder anderen Thonerde haltigen Mineralien unter Zusatz von Kohle, Theer u. dgl. gemischt und bei starker Rothglut geröstet. Die durch Ausziehen der geglühten Masse mit Wasser erhaltene Lösung von Baryumaluminat wird mittels Kaliumsulfat oder Natriumsulfat zersetzt, wodurch Alkalialuminat gebildet wird, während schwefelsaurer Baryt ausfällt. Die von schwefelsaurem Baryt getrennte Lösung kann nun in bekannter Weise entweder auf festes Aluminat, oder auf Thonerdehydrat und auf das betreffende Alkalicarbonat verarbeitet werden, während der schwefelsaure Baryt wieder zur Darstellung des Baryumaluminates verwendet wird (vgl. S. 425).

Zur Herstellung von Blanc fixe wird nach R. Rickmann in Kalk (D. R. P. Nr. 19 073) Schwerspath mit Kohle zu Sulfid reducirt. Die Lösung des letztern wird mit Salzsäure zersetzt und der freiwerdende Schwefelwasserstoff zu Schwefligsäure verbrannt. Diese begegnet in einem Thurme der herabfliessenden Lösung von Chlorbaryum, während gleichzeitig Chlor eingeleitet wird. In einem Bottich unter dem Thurme setzt sich feines Baryumsulfat ab, die darüber entstehende Lösung von Salzsäure wird zur Zersetzung neuer Mengen Baryumsulfide sowie zur Chlorentwickelung benutzt. Ferner wird Schwerspath mit Kohle und der äquivalenten Menge Chlormagnesium in einem Herdofen geschmolzen. Es bildet sich Chlorbaryum, Magnesia und Schwefligsäure. Letztere wird in einen mit Magnesia oder Kalk ausgesetzten Thurm geleitet, wo sich die betreffenden schwefligsauren Salze bilden. Diese zersetzen sich mit Chlorbaryum unter Einfluss eines Oxydationsmittels in Chlorid und Baryumsulfat.

Die Trennung des Baryums von Strontium und Calcium durch neutrales chromsaures Kalium ist nach J. Meschezersky[1]) wenig bequem.

---

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1882 S. 399.

Das Vorkommen von Strontianit im Münsterlande (J. 1881. 352) bespricht Wedding[1]). Im Anschluss daran bemerkt Holtz, dass man in neuerer Zeit in der Feuerwerkerei nicht mehr das salpetersaure Strontian mit Schwefel und Kohle mischt; man schmilzt ihn jetzt einfach mit Schellack zusammen und erhält so ein Pulver, welches keine belästigende Gase und auch keinen Rauch beim Verbrennen entwickelt. — In Rossla a. d. Elbe ist eine grosse Fabrik im Bau zur Verarbeitung von sicilianischem Cölestin. — In den Vereinigten Staaten sollen sich in der Nähe der Küste grosse Mengen von Strontianit finden, z. B. zu Schoharie, Muskallonge Lake, Chaumont Bay, Theresa und Warwick[2]).

Zum Krystallisiren von Strontiumhydrat (vgl. J. 1881. 705) empfiehlt E. Theisen in Leipzig (*D. R. P. Nr. 19 186) eine Abart des bekannten Flächenkühlers.

Herstellung von Chlorcalcium und Chlormagnesium. Nach G. Eschelmann in Mannheim (D. R. P. Nr. 17058) bilden sich beim Erhitzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Magnesium in Gegenwart von Wasser basisches Calciummagnesiumsulfat und Salzsäure: $CaCl_2 + MgSO_4 + H_2O = MgO,CaSO_4 + 2HCl$. Zur Ausführung dieser Zersetzung soll man Chlorcalcium mit Kieserit und der erforderlichen Wassermenge zu einem Brei anmachen, welcher in einem Ofen zu mässigem Glühen erhitzt wird; die entweichende Salzsäure wird in bekannter Weise verdichtet. In gleicher Art kann man Chlormagnesium und schwefelsaures Magnesium, oder Chlormagnesium mit schwefelsaurem Calcium behandeln, nicht aber Chlorcalcium und schwefelsaures Calcium. Der basische Rückstand — sei es ($MgO,CaSO_4$), sei es ($MgO,MgSO_4$) — dient zweckmässig wegen seines Gehaltes an Magnesia zum Freimachen des Ammoniaks aus den Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabrikation (S. 322). Es bildet sich wieder Chlormagnesium und Magnesium- bezieh. Calciumsulfat, welches Gemisch nur eingedampft und erhitzt zu werden braucht, um wieder Salzsäure zu liefern. Der aus basischem Magnesiumsulfat bestehende Rückstand kann auch zur Darstellung von Magnesia dienen, da derselbe beim Kochen mit Wasser sich in Magnesiumsulfat und Magnesia zersetzt.

Zur Herstellung weisser Pulver wird nach T. H. Cobley in Dunstable (Engl. P. 1881. Nr. 5155) eine Lösung von schwefelsaurem Magnesium mit Kalkmilch versetzt; das Gemisch von Magnesia und Gyps soll als Füllstoff bei der Herstellung von Papier und zum Beschweren von Geweben dienen.

A. Weber[3]) findet, dass gewässertes Chlorcalcium schon gegen 200° so gut wie vollständig in wasserfreies Salz übergeht. Das letztere bildet eine poröse und daher als Trocknungsmittel vorzüglich

---

1) Sitzungsber. des Vereins zur Beförder. des Gewerbfl. 1882 S. 120.
2) Engineering Min. Journ. 33 Nr. 13.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2316.

eignete Masse, welche eine ausgedehnte Anwendung finden, bezieh. vielen Fällen einerseits dem käuflichen granulirten (nicht selten ziemh stark wasserhaltigen) anderseits dem compakten sogenannten gehmolzenen Chlorcalcium vorzuziehen sein dürfte. — Chlorcalcium bindet kanntlich in grosser Menge Ammoniak. Diese Verbindung ist mehrch mit Vortheil benutzt worden, um aus Phenolen Amine zu erhalten.

Zur Herstellung von trocknem Kalkpulver, welches h mit Wasser und Alkohol nicht erwärmt, bringt man nach Hornung d Rabe in Sangerhausen (D. R. P. Nr. 16 815) den Kalk in eine ibtrommel oder auf ein Schüttelsieb, welches in einem geschlossenen, t Bodenabzugsrohr versehenen Gefässe angeordnet ist. Man lässt dann s Sieb sich bewegen, bezw. die Trommel sich drehen und durch ein auserohr Dämpfe von Wasser oder feuchtem Alkohol auf den Kalk ömen, wobei sich Kalkpulver bildet, welches durch das Sieb fällt und der Wirkung der Dämpfe entzogen wird.

Aluminiumverbindungen und Ultramarin.

Herstellung von kohlensauren Alkalialuminaten. ach L. Löwig in Breslau (D. R. P. Nr. 19 784) wird Alkalialuminat rch Alkalibicarbonat ebenso wie durch freie Kohlensäure in Thonerdeydrat und Alkalicarbonat zersetzt. Lässt man aber in eine Lösung von lkalibicarbonat unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure eine ösung von Alkalialuminat einfliessen, so bildet sich kohlensaures Alkaliluminat: $K_2O.Al_2O_3 + 2NaHCO_3 = K_2O.Al_2O_3.2CO_2 + 2NaOH$; edoch geht das Aetznatron in der Kohlensäure gleich wieder in Bicaronat über. Die Zusammensetzung des bei 80° getrockneten kohlenauren Kaliumaluminates entspricht der Formel $K_2O.Al_2O_3.2CO_2.5H_2O$. Es bildet weisse, in Wasser unlösliche Massen, welche in verdünnten Säuren löslich sind. Man erhält das kohlensaure Kaliumaluminat auch ann, wenn in eine Natriumbicarbonatlösung eine gemischte Lösung von Natriumaluminat und Chlorkalium ($Na_2O.Al_2O_3 + 2KCl$) unter Kohlenäurezutritt einfliesst. Auch ohne Kohlensäure erhält man die neuen Verbindungen, wenn man in eine Auflösung von Alkalibicarbonat eine ösung von Alkalialuminat bis zur völligen Zersetzung einfliessen lässt. Der Niederschlag hat dieselbe Zusammensetzung wie der auf die vorige Veise erhaltene, bildet aber nach dem Trocknen bei 70 bis 80° eine ornartige harte Masse, welche, in Wasser gebracht, in kleine Stücke erspringt und nur schwierig auszuwaschen ist. — Die kohlensauren lkalialuminate sollen namentlich zur Herstellung von Eisen freien Thonerdebeizen verwendet werden.

Verfahren zur Gewinnung von Thonerde. Nach . Webster in Solihull, England (D. R. P. Nr. 18 721; Engl. P. 1881. Nr. 2580) wird Alaun oder Thonerdesulfat mit Steinkohlenpech gemischt nd auf 200 bis 260° erhitzt, bis alles Krystallwasser entweicht. Die Masse wird nun mit Salzsäure befeuchtet und in Haufen gebracht. Ent-

wickelt sich kein Schwefelwasserstoff mehr, so wird dieselbe mit Holzkohlenpulver vermischt und mit einer kleinen Menge Wasser zu Kugeln geformt. Diese werden allmählich bei einer von 40 bis zu 150° steigenden Temperatur getrocknet und dann bis zur schwachen Rothglut in Retorten erhitzt, während ein Strom von etwa 2 Vol. Luft und 1 Vol. Dampf darüber getrieben wird. Es entweichen Schwefligsäure und Kohlensäure; mitgerissenes Kaliumsulfat, Eisensulfat und Thonerde werden in einem Kühlapparat abgeschieden. Die geglühte Masse wird gemahlen, mit Wasser ausgelaugt, die Lösung zur Ausscheidung von Kaliumsulfat eingedampft. Die zurückbleibende Thonerde soll sich namentlich zur Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und Aluminiummetall eignen.

Abscheidung von Eisen aus Salzlösungen. Um aus den Lösungen von Alaun, Alkalien u. dgl. das Eisen abzuscheiden, wird dasselbe nach C. Semper und C. Fahlberg in Philadelphia (D. R. P. Nr. 19 218) in Oxyd übergeführt und durch Zusatz von Bleisuperoxyd als Ferriplumbat gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Salpetersäure behandelt, welche das Eisenoxyd löst und so das Bleisuperoxyd wieder herstellt. — C. Semper (Engl. P. 1881. Nr. 2947) versetzt zu gleichem Zweck die Lösungen von Aluminiumsulfat mit Blutlaugensalz und schwefelsaurem Kupfer (vgl. J. 1881. 353).

Zur Herstellung von Natronalaun wird nach P. Spence in Manchester (Engl. P. 1881. Nr. 5650) eine neutrale Lösung von Aluminiumsulfat mit der entsprechenden Menge von Natriumsulfat versetzt, auf 1,55 spec. Gew. (110° Tw.) eingedampft; dann lässt man eine gleiche Lösung von 2,25 spec. Gew. (50° Tw.) einfliessen und auf 17° abkühlen, worauf der Natronalaun auskrystallisirt.

Zur Herstellung von reinem Chloraluminium wird nach Gladysz[1]) die Aluminiumchloridlösung im Vacuum bei höchstens 100° eingedampft. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgeschleuderte Mutterlauge wird mit Salpetersäuregas gesättigt, wobei ebenfalls reines Chloraluminium ausfällt, während die Verunreinigungen gelöst bleiben.

Die Verarbeitung von Salzthon aus dem Stassfurter Salzlager (S. 304) empfiehlt H. Precht[2]). Das 2 Meter mächtige Liegende des Salzthones enthält 50 bis 60 Proc. Calciumsulfat neben einer grösseren Menge Thon, ausserdem etwa 6 Proc. in verdünnter Salzsäure lösliche Thonerde und 6 Proc. Magnesia. Das Hangende ist fast frei von Calciumsulfat; es besteht aus einem innigen Gemenge von Thon mit 40 bis 50 Proc. Magnesiumcarbonat, aus welchem letzteres nur durch andauerndes Kochen des fein pulverisirten Minerals mit starken Säuren gelöst werden kann. Das Liegende und Hangende vom Salzthone ist hart und fest, die mittlere Schicht, etwa die Hälfte vom Salz-

1) Chem. Rev. 1882 S. 206.
2) Chem. Zeit. 1882 S. 197.

thonlager, ist dagegen milde und lässt sich durch die geringere Härte von der calciumsulfat- resp. magnesiumcarbonathaltigen Masse leicht unterscheiden. Die durchschnittliche Zusammensetzung der mittleren Schicht des Salzthones ist folgende:

Chlornatrium	2,03	In Wasser löslich
Chlorkalium	0,81	
Chlormagnesium	4,45	
Eisenoxydul	1,55	In verdünnter Salzsäure löslich
Eisenoxyd	0,83	
Magnesiumcarbonat	3,55	
Magnesiahydrat	6,90	
Thonerdehydrat	18,67	
Calciumsulfat	2,27	
Kali und Natron	3,88	In verdünnter Salzsäure unlöslich
Thonerde	6,90	
Eisenoxyd	0,41	
Kieselsäure	32,47	
Wasser und organ. Substanz	15,28	
	100,00	

Zur Darstellung von Alaun und Thonerdehydrat wird der Salzthon im gemahlenen Zustande oder als Brei mit wässeriger Salzsäure behandelt, so dass auf 1 Th. Salzthon 0,4 Th. Chlorwasserstoff zur Verwendung kommen; vortheilhaft ist eine 20procentige Salzsäure, von welcher etwa 200 Proc. verbraucht werden. Durch Erwärmen des Salzthones mit der Salzsäure erhält man eine Lösung von Chloraluminium, welche mit wechselnden Mengen von Eisenchlorür, Chlormagnesium und Chlornatrium verunreinigt ist. Durch Zusatz von Kainit und Kieserit zu der Chloraluminiumlösung lässt sich reiner, fast eisenfreier Alaun krystallisiren; das Eisen, welches vorzugsweise als Eisenchlorür vorhanden ist, bleibt in Lösung. Zu der Alaunkrystallisation ist ohne Eindampfen der Lösung nur die concentrirte Chloraluminiumlösung anwendbar. Die verdünnte Lösung, welche beim Waschen des unlöslichen Rückstandes entsteht, wird dagegen am besten zur Darstellung von Thonerdehydrat nutzbar gemacht. Die hierbei zur Anwendung kommende Trennungsmethode des Eisens von der Thonerde beruht auf der Beobachtung, dass aus der Lösung von Chloraluminium und Eisenchlorür durch Kalkhydrat zunächst Thonerdehydrat und darauf Eisenoxydulhydrat gefällt wird. Eisenoxyd wird dagegen gleichzeitig mit der Thonerde abgeschieden; daher muss das bei der Behandlung von Salzthon mit Salzsäure gebildete oder aus der Salzsäure stammende Eisenchlorid vor der Fällung der Thonerde durch bekannte Reductionsmittel in Eisenchlorür übergeführt werden, wozu Sodarückstand (S. 348) am besten geeignet ist. Die Fällung der Thonerde durch Kalkhydrat kann in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen werden; der Zusatz von Kalkmilch wird unterbrochen, wenn der Niederschlag durch Eisenoxydul grün gefärbt erscheint. Die Ausscheidung von Eisenoxydul ist anfangs eine locale und beginnt schon vor der vollständigen Zersetzung des Chloraluminiums; letzteres wirkt indess auf das gefällte Eisenoxydulhydrat ein und bildet

nach und nach Eisenchlorür, während gleichzeitig die Abscheidun
Thonerde vollendet wird.

Alunit aus den Gruben von Tolfa hat nach P. Guyot[1]
gende Zusammensetzung:

Thonerde	27,60
Schwefelsäure	29,74
Kali	7,55
Wasser	11,20
Eisen	1,20
Kieselsäure	22,71

Da die Zusammensetzung des groben Pulvers oft sehr versch
ist von der des feinen, so ist für gute Mischung zu sorgen. Das P
wird mit Kohle gemischt, 3 Stunden lang auf 800° erhitzt und dan
Alaun verarbeitet.

Ueber Ultramarin[2]) gibt G. Guckelberger[3]) eine
fassende Abhandlung. Um den reinen Farbstoff zu erhalten muss
das Fabrikationserzeugniss, so wie es dem Ofen entnommen wird,
es zu zerreiben, mit höchstens lauwarmem Wasser aufweichen und
kräftiges Aufrühren und Abschlämmen reinigen; bevor man das
waschen vollendet thut man gut, mit kalter caustischer Lauge so
zu digeriren, bis eine Probe in alkalischer Bleilösung keine Spu
Schwärzung mehr erzeugt. Mit der Entfernung der Salze nimm
Farbstoff die unangenehme Eigenschaft an, thonartig zusammenzukl
und die in der Flüssigkeit suspendirten Farbtheilchen sind so fein,
sie durchs Filter gehen, wenn man dem Waschwasser nicht essigs
Ammonium zufügt. Der Farbstoff darf ferner nicht mit Wasse
gekocht werden, sonst tritt Natriumsulfhydrat aus, um durch
Wasserrest OH ersetzt zu werden. Beim Trocknen sind hohe T
raturen zu vermeiden. Mittels des Mikroskopes überzeugt man
von der Reinheit des Farbstoffes (vgl. J. 1876. 555). Kieselreiches
aus der Hirschberger Fabrik (I bis III) und ebensolches aus der M

1) Compt. rend. 94 S. 693; 95 S. 1001.

2) Vgl. Böckmann, J. 1876. 537; 1861. 238; Böttinger, J. 1876
Breunlin, J. 1856. 119; Büchner, J. 1874. 463; 1875. 590; 1879. 463; D
J. 1875. 584; Elsner, J. 1855. 112; F. Fischer, J. 1876. 555; Fürs
J. 1861. 248; 1871. 336; 1872. 236; Forcrand, J. 1878. 496; 1879.
Gentele, J. 1856. 125; 1861. 245; Guimet, J. 1878. 493; Gmelin, J. 1862
Habich, J. 1855. 114; Heumann, J. 1877. 418; 1878. 496; 1879. 465;
386; Hoffmann, J. 1873. 375; 1875. 572; 1878. 499; 1879. 426; Knap
Ebell, J. 1878. 468; 1879. 438 und 453; Lehmann, J. 1878. 484; 1879
Leykauf, J. 1855. 115; Lüssy, J. 1875. 589; Morgan, J. 1873. 391;
J. 1878. 495; 1879. 459; Plicque, J. 1878. 491; Philipp, J. 1876. 536;
413; 1878. 489; Rickmann, J. 1879. 438; Ritter, J. 1860. 226; 1879
Scheffer, J. 1874. 463; Schützenberger, J. 1876. 537; Silber, J. 1880
1881. 355; Stölzel, J. 1855. 111; Stein, J. 1868. 311; 1871. 327, 335 un
1872. 315; 1877. 419; Suguira, J. 1878. 496; Unger, J. 1872. 309; 1874
1877. 415 und 418; Wilkens, J. 1856. 120; Zeltner, J. 1878. 497; 1880.

3) Liebig's Annal. 213 S. 182.

berger Fabrik V und VI (letzteres nach Silber: J. 1880. 385) ergaben folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V	VI
Si . .	19.2	19,0	19,0	19,3	19,3	19,0
Al . .	12,6	12,7	13,0	12,5	12,8	13,0
Na . .	16,5	16,8	16,5	16,8	16,1	15,9
S . .	14,2	14,0	13,8	13,9	14,0	14,0
O . .	37,5	37,5	37,7	37,5	37,8	38,1

Ein sehr schönes, wohl an 30 Jahre altes Ultramarinblau unbekannter Herkunft, ergab nach vollständiger Reinigung und nach dem Trocknen bei 120°, nach Abzug von 1,0 und 1,5 Proc. unlöslichem Rückstande:

SiO_2	Al_2O_3	Na	S	Rest
36,00	30,88	13,94	9,70	9,48

Sehen wir von dem Sauerstoffgehalt ab, so ist auch in diesem Stoffe ein bestimmtes atomistisches Verhältniss der einzelnen Bestandtheile vorhanden, und würde diesem, verglichen mit der Hoffmann'schen Formel $Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}$ die Formel $Si_6Al_6Na_6S_3O_{27}$ zukommen.

Eine weitere Vergleichung früherer Analysen führt den Verf. zu folgenden Betrachtungen. Da im Farbkörper für Si_2 ziemlich genau Na_2 enthalten sind, so muss die Beschickung etwa für $Si_2\,Na_4$ enthalten. Der Einwirkung von SO_2 bei geeigneter Temperatur ausgesetzt, kann ohne Sauerstoffaustritt aus $Na_2 + 2SO_2 = S + Na_2SO_4$ entstehen, d. h. der nascente Schwefel füllt die Lücke aus, welche durch den Austritt von Na_2 entstanden, man kann daher vielleicht aus $Si_2Al_2Na_4O_9$ eine Verbindung $Si_2Al_2Na_2SO_9$ erhalten, d. h. das erwähnte Ultramarinblau. Nach dieser Erwägung ist nicht Na_2S in der Verbindung, und wenn sich unter dem zersetzenden Einfluss von wässrigen Säuren Schwefelwasserstoff oder neben diesem Schwefligsäure entwickeln und sich zugleich Schwefel abscheidet, so geschieht dies, weil mit dem nascenten Schwefel sich die Bestandtheile des Wassers umsetzen. Es könnte aber auch unter Mitwirkung eines reducirenden Mittels die Verbindung $Si_2Al_2Na_2SO_8$ entstehen. In letzterem Falle wird $4S + 2H_2O = S + 2H_2S + SO_2$, im ersteren aus $4SO + 2H_2O = S + H_2S + SO_2 + H_2SO_4$ sich bilden; das Resultat wird wesentlich davon abhängen, ob man die Reaction von SO_2 auf H_2S mehr oder weniger vollkommen aufhebt. Die genannten Schwefelabscheidungen sind daher nicht als einfache Abscheidungen, sondern als Zersetzungsprodukte zu betrachten und deuten nicht auf die Präexistenz von Sulfiden, Sulfiten oder Sulfaten hin, noch sind die letzteren als Verunreinigungen zu betrachten.

Um für diese Vorstellungen den experimentellen Beweis zu liefern, wurden verschiedene Mischungen angewandt. Das einemal auf 100 Thon 100 Soda, das anderemal nur 75; i[illegible] Falle war das Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3 = 2 : 1$, [illegible] $= 3 : 1$; erstere Mischung enthielt daher [illegible] 'enau [illegible] $+ 2Na_2CO_3$

letztere $3SiO_2 + Al_2O_3 + 2Na_2CO_3$. Diese Verhältnisse wurden gewählt, weil sie den praktischen Erfahrungen der Techniker entsprechen; 95 Soda entsprechen einem Silicate $Si_2Al_2Na_4O_9$, welches sich auch beim Glühen von Kaolin mit überschüssiger Soda, soweit der Verlust an CO_2 dies erkennen lässt, bildet; beim Auswaschen hinterbleibt die Verbindung $Si_2Al_2Na_2O_8$. Ausser obigen Mischungen wurden noch folgende angewendet: $3SiO_2 + Al_2O_3 + 3Na_2CO_3$ und $3(2SiO_2 + Al_2O_3) + 5Na_2CO_3$. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Die innige Mischung von Soda mit Kaolin, oder Kaolin und Kieselerde wurde ohne Zusatz von Schwefel und Kohle in einem hessischen sorgfältig lutirten Tiegel mitten in die Masse gebracht, welche in der Muffel zum Brennen eingesetzt war. Auf Grund der Untersuchung F. Fischer's (J. 1876. 558) über die Bestandtheile der Gase im Ultramarinofen während des Brandes nahm Verf. an, dass die in dem Gasgemische enthaltenen SO_2 und SO_3 die Ultramarinbildung bewirken würden; die Möglichkeit war nicht verkannt, dass durch Diffusion von Schwefeldampf durch die Tiegelwand die Reaction getrübt würde; allein die geeignete Temperatur war auf diese Weise sicherer erreicht, als im Laboratorium möglich ist. Die Hauptsache aber, ob das oben angenommene Verhältniss zwischen austretendem Natrium und eintretendem Schwefel statthabe, musste sich bewahrheiten oder als irrig herausstellen. Das Resultat des ersten Brandes war entmuthigend. Die graue hepatisch riechende Masse, die bei allen Mischungen entstanden war, liess sich nicht blau machen. Beim wiederholten Einsetzen trat aber entschiedene und der Voraussetzung entsprechende Aenderung ein. Der Tiegelinhalt wurde grün und gab nunmehr nach dem Eindampfen mit Salmiaklösung, Auswaschen und Glühen einen hübschen hellblauen Farbstoff. Nach dem dritten Brande war die äusserst porös gewordene Masse blau, mit schwachem Stich ins Grüne; der vierte Brand führte zu einem rein blauen, beim fünften Brande keine weitere Veränderung zeigenden Körper. Der nach dreimaligem Brennen noch vorhandene hepatische Geruch war nach dem vierten beinahe, beim fünften vollständig verschwunden. Das Resultat war: dass keine der Mischungen ein Produkt lieferte, welches der erwarteten Verbindung $Si_2Al_2Na_2SO_9$ entsprach, sondern alle enthielten für Si_3 1 Schwefelatom. Dabei zeigte sich ferner, dass aus der Mischung $3SiO_2 + Al_2O_3 + 2Na_2CO_3$ das unvollkommenste Produkt hervorging, insofern ein erheblicher, in Säure unlöslicher Rückstand blieb; endlich zeigte sich, dass die Mischungen, welche $(2SiO_2 + Al_2O_3)\ 2Na_2CO_3$ und $3(2SiO_2, Al_2O_3)\ 5Na_2CO_3$, oder für 6Si 12Na und für 6Si 10Na enthielten, gleiches Endprodukt lieferten.

Diese Versuche geben zugleich Antwort auf die Frage, ob die Mischungsverhältnisse zwischen Thon und Soda gleichgiltig seien, oder nicht, und ob es als Schwäche der Fabrikationsmethode anzusehen sei, wenn mehr Natrium in der Mischung verwendet werde, als schliesslich im Farbstoff gebunden bleibt. Nicht das Verhältniss von Si : Al ist be-

timmend für das Gelingen der Operation, sondern das Verhältniss von Si : Na in der Mischung, dagegen ist Si : Al bestimmend für die Anzahl der aufzunehmenden Schwefelatome; letztere wachsen, wenn die Aluminiumatome abnehmen, so dass es scheint, als ob für das zweiwerthige Molekül Al_2O_3 bis zu einer gewissen Grenze 1 At. S oder -S-S- aufgenommen werden könnten. Für 100 Thon oder eine Mischung von Thon mit Kieselerde, worin 57 bis 58 Proc. der letzteren, ist 75 Soda die unterste Grenze des Zulässigen; für 100 Thon mit 53 bis 54 Kieselerde sind 80 Soda genügend. Ein besseres Produkt wird im ersteren Falle mit 90 Soda erzielt, während für den zweiten Fall 90 Gewichtstheile Soda als Ueberfluss erscheinen. Die Analysen der aus den Mischungen 1) $3(2SiO_2, Al_2O_3)\ 5Na_2CO_3$, 2) auf dieselbe Thonmenge $6Na_2CO_3$, 3) $2(3SiO_2, Al_2O_3) + 4Na_2CO_3$, und 4) dieselbe Thonmenge mit $5Na_2CO_3$, hervorgegangenen Farbkörper ergaben folgende Zahlen:

	Mischung 1			Mischung 2		
	a	b	c	a	b	c
Si . . .	18,00	18,28	18,30	17,98	18,08	17,89
Al . . .	17,32	17,15	17,38	17,30	17,35	17,43
Na . . .	16,20	16,40	16,10	16,52	16,46	16,38
S . . .	6,62	6,78	6,59	6,88	6,69	6,89
O . . .	41,86	41,39	41,63	41,32	41,42	41,41
	Mischung 3			**Mischung 4**		
	a	b	c	a	b	c
Si . . .	20,72	21,00	20,89	20,51	21,00	20,69
Al . . .	13,53	13,08	13,28	13,50	13,12	13,30
Na . . .	17,01	16,98	17,28	18,00	17,80	17,20
S . . .	6,78	6,79	6,80	6,90	7,02	6,90
O . . .	41,96	42,15	41,75	41,09	41,06	41,91

Die Buchstaben a und b beziehen sich auf den vierten Brand, c auf den fünften. Man sieht, dass nur bei Mischung 4 das fünfmalige Einsetzen einen Erfolg hatte, insofern noch eine erhebliche Menge von Natrium eliminirt wurde.

Produkt 1 enthält im Durchschnitt 38,9 SiO_2 und 32,2 Al_2O_3.
Mischung 1 enthält für 100 $(SiO_2 + Al_2O_3)$ 34,3 Na. Na in Mischung 10 At.
Produkt 1 „ „ „ 22,9 „ „ „ Produkt 6,6 „
Produkt 2 enthält im Durchschnitt 37,1 SiO_2 und 32,6 Al_2O_3.
Mischung 2 enthält für 100 $(SiO_2 + Al_2O_3)$ 41,2 Na. Na in Mischung 12 At.
Produkt 2 „ „ „ 23,6 „ „ „ Produkt 6,9 „
Produkt 3 enthält im Durchschnitt 44,7 SiO_2 und 24,9 Al_2O_3.
Mischung 3 enthält für 100 $(SiO_2 + Al_2O_3)$ 32,5 Na. Na in Mischung 8 At.
Produkt 3 „ „ „ 24,4 „ „ „ Produkt 5,9 „
Produkt 4 enthält 44,0 SiO_2 und 24,9 Al_2O_3.
Mischung 4 enthält für 100 $(SiO_2 + Al_2O_3)$ 40,6 Na. Na in Mischung 10 At.
Produkt 4 „ „ „ 24,9 „ „ „ Produkt 6,1 „

Für 6 Si-Atome sind in den Mischungen 10, 12, 8, 10
durchschnittlich = 10 Na-Atome,
in den Produkten für 6 Si . . . . 6,6 6,9 5,9 [illegible]
durchschnittlich = 6,4 Na-Atome;

die Differenz zwischen dem Natriumgehalte der Mischung und dem Natriumgehalte der Produkte beträgt im Durchschnitt für 100 Gew. ($SiO_2 + Al_2O_3$) 13,2;
der S-Gehalt der Produkte ist für 100 Gew. ($SiO_2 + Al_2O_3$) 9,7 im Durchschnitt.

Die Zahlen 13,2 und 9,7 müssten, falls die vorausgesetzte Beziehung zwischen austretendem Natrium und eintretendem Schwefel stattfände, im Verhältnisse von 4Na = 92 : 2S = 64 stehen, die Rechnung ergibt 9,18 S. Hieraus ergibt sich wenigstens eine grosse Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Voraussetzung. Aber die weitere Annahme, dass bei diesem Processe der Sauerstoff des ausgeschiedenen Natriums zurückbleibe, wurde weder durch die Gesammtanalyse, noch durch das Verhältniss von Sa : Sb u. s. w. [1]) bestätigt. Aus $Si_6Al_6Na_{10}O_{24}$ hätte entstehen müssen $Si_6Al_6Na_6S_2O_{26}$, aus $Si_6Al_4Na_{10}O_{23}$ aber $Si_6Al_4Na_6S_2O_{23}$.

Der Natrium- und Sauerstoffgehalt zeigt also erhebliche Differenzen, und die Zahlen, welche die Analyse ergab,

für Sa	: Sb	: Sc	: Sd
2	: 3	: 0	: 1
1	: 4	: 1	: 0
2	: 1	: 0	: 0
1	: 2	: 0	: 0

passen nicht für 2 Atome und nicht für 4.

Zunächst erschien es von Wichtigkeit, die Bildung des Ultramaringrüns und des gleichzeitig sich bildenden blauen Farbstoffes quantitativ zu verfolgen. Zur Darstellung von Ultramaringrün war eine Mischung von 100 Th. Thon, 108,5 Th. Natriumsulfat und 12 Th. Kohle verwendet; der Thon enthielt 53,8 SiO_2 und 45,7 Al_2O_3, das Sulfat enthielt 1,5 Proc. Kochsalz, in der Mischung sind daher für 100 Thon 34,3 Natrium und 23,8 Schwefel im Sulfat. Die Analyse von drei, verschiedenen Tiegeln und verschiedenen Bränden entnommenen Proben, frei von blauen Beimengungen, ergab:

	1	2	3	Durchschnitt
SiO_2 . .	37,10	37,55	37,83	37,49
Al_2O_3 . .	32,02	31,81	31,18	31,66
Na . .	18,98	18,88	18,98	18,94
S . . .	6,70	6,60	6,72	6,67
O . . .	5,20	5,14	5,29	5,24

Unter den Analysen aus früherer und neuerer Zeit stimmen damit die Analysen von Elsner, Stölzel, Breunlin, Gentele und Rickmann. Es kann kaum bezweifelt werden, dass die Zusammensetzung der Formel $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$ entspricht; nur bei Gentele und Rickmann findet sich mehr Sauerstoff und bei Elsner weniger Schwefel. Zu demselben Schlusse bezüglich der Zusammensetzung kommt man, wenn die Beziehungen dieses grünen Stoffes zur ursprüng-

1) Im Folgenden wird wie üblich mit Sa, Sb, Sc, Sd der als beziehungsweise SH_2, S, SO_2, SO_3 vorhandene Schwefel bezeichnet (J. 1873. 383; 1875. 577).

lichen Mischung ins Auge gefasst werden. Für 100 (SiO_2 + Al_2O_3 Thon sind in der Mischung 34,3 Na, 23,8 S; im Grün für 69,4 (SiO + Al_2O_3) 18,9 Na, 6,4 S, d. h. 100 = 27,3 Na und 9,24 S. Hierau ergibt sich, dass $^4/_5$ des Natriums und $^2/_5$ des Schwefels gebunden wurde und da die Mischung besteht aus $3Si_2Al_2O_7$ + $5Na_2SO_4$ bez. $3(Al_2O_3$ $2SiO_2)$ + $5NaO,SO_3$, so muss die Zusammensetzung des Ultramarin grüns der aus den Analysen abgeleiteten entsprechen.

Wendet man diese Mischung an, so erhält man stets denselbe grünen Farbstoff, wird etwas geändert, so nimmt der entstehende grün Farbstoff gewisse geschätzte Eigenschaften an, ohne beziehentlich Silicium Aluminium, Natrium und Schwefel eine Verschiedenheit zu zeigen; dies liegt lediglich im Sauerstoffgehalt und tritt dann ein, wenn die Meng des Sulfates erhöht wird, während alles übrige, speciell die Kohle, un verändert bleibt. Die Analyse zeigte keine grösseren Unterschiede, al bei zwei Analysen desselben Silicates bei grösster Sorgfalt vorzukomme pflegen, das eine Mal wurde aber durch Jod der gesammte Schwefe ausgeschieden, das andere Mal nur $^3/_4$ desselben; im ersteren Fall ent sprach der Jodverbrauch der Hälfte des Gesammtschwefels, im letztere Falle $^3/_4$ Theilen. Unter dem Mikroskop war keine Verschiedenhei wahrzunehmen, jedoch erkannte das unbewaffnete geübte Auge in letz terem Falle eine ins Gelbliche neigende Nuance. Die Vergleichung de Rohbrände führte auf die Spur; allemal wenn dieser gelblichgrüne Farb stoff auftrat, war in der Mischung für 100 Th. Thon mehr als 108,5 Th Sulfat, aus dem Gesammtnatriumgehalt des Rohbrandes berechnet, fest zustellen. Der Jodverbrauch und die Menge des ausgeschiedene Schwefels führten zu der Anzahl der im Farbkörper enthaltenen Sauer stoffatome. Nur wenn in dem einen Fall so viel Sauerstoff vorhande war, dass die Gruppe Na_2S_2 und in dem anderen, wenn die Grupp Na_2S_2O durch Säuren abgespalten werden konnte, kann der Jodver brauch und der ausgeschiedene Schwefel die angegebenen Verhältniss zeigen, denn Na_4S_4 und $Na_4S_4O_2$ verbrauchen 4 und 6 Atome Jod welche 4 und 3 Atome Schwefel ausscheiden werden. Die mit alkalische Lösung von As_2O_3 (bez. AsO_3) übergossene Substanz mit verdünnter Salz säure in einem verschlossenen Kolben zersetzt gab eine Lösung, die i Bromwasser filtrirt Schwefelsäure lieferte, bei einem Versuche z. B. 1,5 Schwefel entsprechend. Der gelbgrüne Farbstoff enthält daher 1 Aton Sauerstoff mehr, als die anderen und ist demgemäss $Si_6Al_6Na_8S_2O_{25}$ Da beim Auskochen fort und fort Schwefelnatrium in Lösung ging un dieses als Verunreinigung angesehen wurde, so sollte diese Operatio bis zum Verschwinden der Schwefelreaction im Filtrate fortgesetz werden; da dies aber nach 8 Tagen noch nicht erreicht war, so wurd das Präparat untersucht. Als erste auffallende Verschiedenheit von de Muttersubstanz trat die Entwicklung von SO_2 auf; dies konnte nur de Fall sein, wenn NaS als NaHS aus und dafür HO eintrat, was den auch bei der Analyse sich kund gab. Die Muttersubstanz ergab: SiO_2 37,49, Al_2O_3 31,66, Na 18,94, S 6,80, O 5,01, der veränderte Körper

SiO_2 38,84, Al_2O_3 32,00, Na 17,63, S 5,16, O 6,37. Es war also etwa 1/8 des Natriums und 1/4 des Schwefels ausgetreten. Durch die Thatsachen, dass Ultramaringrün verschiedenen Sauerstoffgehalt besitzen und durch Verlust von Natrium und Schwefel durch kochendes Wasser diese beiden in geringerer Menge enthalten kann, sind die Differenzen in den bisherigen Analysen befriedigend erklärt. Auch gegen Silberlösung verhalten sich die beiden Stoffe $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$ und $Si_6Al_6Na_8S_2O_{25}$ verschieden. Den ersteren kann man mit neutraler Silberlösung, ohne dass sich metallisches oder Schwefelsilber abscheidet, kochen, den letzteren nicht, daher kann dieser nicht vortheilhaft zur Darstellung von Silberabkömmlingen dienen, wenigstens darf gewöhnliche Temperatur nicht überschritten werden. Dagegen liefert der erste Abkömmlinge, die, wenn sie krystallisirbar wären, ohne Zweifel einen schönen Fall von Isomorphie zwischen Silber und Natrium darstellen würden. Selbst wenn weniger als die Hälfte des Natriums durch Silber ersetzt ist, besitzt der Abkömmling dieselben äusseren und mikroskopischen Eigenschaften, als wenn mehr als die Hälfte vertreten wurde. Die Farbe ist gelb ins Bräunliche. Die Körner sind unter dem Mikroskop durchsichtig; mit der Muttersubstanz verglichen von viel rauherer Oberfläche, fast maulbeerartig. Die Umwandlung geht ohne Anwendung von Druck sehr langsam von statten, aber es wird, wie folgende Analysen zeigen, das Natrium Atom für Atom ersetzt. Nr. 1 ist nach dreitägiger, Nr. 2 nach achttägiger Digestion im Wasserbade gebildet.

		Si	Al	Na	Ag	S	O
	gefunden 1.	15,00	14,22	12,50	19,00	5,29	33,99
	„ 2.	12,02	11,82	4,58	39,20	4,40	27,98
1.	$Si_6Al_6Na_6Ag_2S_2O_{24}$	14,8	14,5	12,1	18,7	5,6	34,3
2.	$Si_6Al_6Na_3Ag_5S_2O_{24}$	12,1	11,7	4,9	38,7	4,6	28,0

Die Umwandlung von Grün in Blau, welche J. Philipp beim Erhitzen von Marienberger Grün mit Wasser im verschlossenen Rohre beobachtet hat, konnte Guckelberger beim Hirschberger Grün nicht bestätigen; auch die Zinkvitriolreaction ist ausgeblieben. J. Philipp gibt übrigens an, dass der von ihm benutzte grüne Farbstoff mit blauen Theilchen vermischt gewesen sei. Es ist immer misslich, auf das Verhalten von Gemengen theoretische Schlüsse zu bauen. Die Differenzen, welche sich zwischen vielen Analysen von Utramaringrün und den auf Seite 432 gegebenen herausstellen, sind auf stärkere oder geringere Beimengung von Blau zurückzuführen. Die Handelswaaren, welche mikroskopisch untersucht wurden, enthielten sämmtlich mehr oder weniger Blau beigemischt.

Um die Beziehungen von Ultramaringrün zu dem gleichzeitig und in demselben Tiegel sich bildenden blauen Farbstoff kennen zu lernen, wurde der Inhalt von drei Tiegeln, aus der bekannten Mischung von 100 Th. Kaolin ($2SiO_2 . Al_2O_3$), 108,5 Th. Natriumsulfat und 12 Th. Kohle hervorgegangen, sorgfältig ausgesucht und mit dem Mikroskop

rchmustert. Es ergab: Grün Nr. 4, 5, 6 und Blau Nr. 4, 5, 6 fol-
nde Resultate:

Grün

	SiO_2	Al_2O_3	Natrium	Schwefel	Sauerstoff
Nr. 4	37,88	30,98	19,05	6,80	5,29
5	38,21	31,00	18,97	6,62	5,20
6	38,60	38,68	19,20	6,78	4,70
Durchschnitt	38,23	30,88	19,07	6,73	5,09

Blau

	SiO_2	Al_2O_3	Natrium	Schwefel	Sauerstoff
Nr. 4	38,28	33,18	16,60	6,79	5,15
5	38,75	32,64	17,00	6,90	4,71
6	39,20	31,96	16,48	6,60	5,76 [1]
Durchschnitt	38,74	32,59	16,69	6,76	5,22

	Na	S	O
In der Beschickung sind für 100 Th. ($SiO_2 + Al_2O_3$)	34,3 Na,	23,8 S,	O
im Grün „ „ „ „	27,5 „	9,7 „	7,3
im Blau „ „ „ „	23,4 „	9,5 „	7,2

raus folgt, dass das als Sulfatblau bezeichnete Ultramarinblau
dem Grün entsteht, indem aus demselben Natrium austritt; während
hwefel und Sauerstoff auf Kieselsäure und Thonerde bezogen unver-
dert bleiben, und in letzterer Beziehung nochmaliges Abrösten mit
hwefel keine weitere Aenderung bewirkt. Die Natriummengen ver-
lten sich in der Beschickung, im Grün und Blau, wie 10 : 8 : 6,8.
scheint hiernach als ob beim Uebergang von Grün in Blau der achte
eil des Natriums eliminirt werde, oder dass mit Rücksicht auf das blau-
chende Mittel SO_2, der Vorgang durch die Gleichung: $2(Si_6Al_6Na_8S_2O_{24})$
$2SO_2 = Si_{12}Al_{12}Na_{14}S_4O_{48} + Na_2SO_4 + S$ ausgedrückt werden
sse, woraus folgen würde, dass der Vorgang nicht auf die Ausschei-
ng von Natrium beschränkt, sondern zugleich durch Condensation
eier Moleküle Grün zu dem complicirteren des Blau charakterisirt
, indem die durch Austritt entstandenen ungesättigten Reste ihre
ien Affinitäten gegenseitig sättigen. Die Zusammensetzung des so-
nannten Sulfatblau müsste hiernach sein:

				gefunden
SiO_2	12 Mol.	720,0	38,2	38,7
Al_2O_3	6 „	616,8	32,7	32,6
Na	14 At.	322,0	17,1	16,8
S	4 „	128,0	6,7	6,7
O	6 „	96,0	5,3	5,2
		1882,8	100,0	100,0

d die Formeln: Grün: $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$ und Blau: $\begin{matrix} Si_6Al_6Na_7S_2O_{24} \\ Si_6Al_6Na_7S_2O_{24} \end{matrix}>$
rden die Beziehungen beider zu einander versinnlichen; auch würde
letztere Formel der Voraussetzung R. Hoffmann's entsprechen,
ss Sa : Sb = 1 : 3 sei. Wenn man jedoch ins Auge fasst, dass die
her kennen gelernten Stoffe Silicium und Natrium wenigstens in

1) War vor der Analyse mit Schwefel bei Luftzutritt erhitzt.

nahezu gleicher Atomzahl enthielten, so ist man versucht, obigen blauen Farbstoff als nicht völlig umgewandeltes Grün zu betrachten und anzunehmen, vollendetes Blau sei:

$Si_6Al_6Na_6S_2O_{23}$-O_{24} mit	SiO_2	Al_2O_3	Na	S	O
	39,8	34,2	15,2	7,1	3,7
bis	39,1	33,6	15,0	6,9	5,4

Die schon von Ritter beobachtete Eigenschaft des Ultramarinblau, beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff zu absorbiren, und die Erfahrung, dass bis jetzt noch kein Sulfatblau untersucht wurde, welches nur Sa : Sb = 1 : 1, wie die Formel mit O_{23} voraussetzen lässt, geliefert hätte, gibt der zweiten Formel mehr Wahrscheinlichkeit. Da viele Gründe dafür sprechen, dass im Ultramaringrün zwei Gruppen NaS vorhanden sind, so können bei der Umwandlung von Grün in Blau diese Gruppen unverändert bleiben und den Anziehungspunkt für den Sauerstoff bilden. Tritt Na_2 vom Silicat aus, so dürfte eine Wanderung des entsprechenden Sauerstoffs zu Na_2S_2 stattfinden, tritt Na_2O aus, so wird der Rest alsbald Sauerstoff aus der Luft binden; ist nun gar das Molekulargewicht des Blau's ein grösseres, so sieht man leicht ein, wie gross die Schwankungen sein können, welche in Bezug auf den Sauerstoffgehalt möglich sind. Die Gruppen Na_2S_2O und $Na_2S_2O_2$, oder $Na_4S_4O_2$ und $Na_4S_4O_4$ werden, wenn die Muttersubstanz Sa : Sb = 1 : 1 gegeben hat, nunmehr die Verhältnisse:

	Sa	Sb	Sc oder Sd
	2 :	1 :	0 : 1
oder	1 :	2 :	1 : 0

geben. Nun wissen wir aber, dass der Lasurstein, der Hauyn, Nosean, das natürliche Ultramarinblau, ferner dass nach Elsner und Varrentrapp auch künstliches Ultramarinblau, entweder den grössten Theil des Schwefels in der Form von Schwefelsäure liefern, oder doch ein viel grösseres Verhältniss als 1 a : 1 c zeigen, es ist deshalb die Annahme gestattet, es werde aus der Gruppe Na_2S_2 schliesslich $Na_2O_2S_2O_2$, womit dann die Entwicklung von H_2S ganz aufhört, wie bei vielen Noseanen, bei denen nur H_2SO_4 abgeschieden wird.

Um die verschiedenen Formen, in denen der Schwefel ausgeschieden wird, dem Gewichte nach zu bestimmen, sind sowohl Jodlösung, wie eine alkalische Lösung von Arsenigsäure angewendet, und zwar für dieselbe Substanz stets beide Methoden. Mindestens 1 Grm. wurde in $^1/_2$ Literflasche mit 200 Kubikcentim. Wasser aufgeschlämmt, dann mit überschüssiger Jodlösung gemischt und nun die vorher ermittelte, zur Zersetzung erforderliche Menge aus 1 Th. concentrirter Säure mit 4 Th. Wasser bestehende Salzsäure ohne umzuschütteln zugefügt, hierauf bis zur Marke destillirtes Wasser zugesetzt und so lange geschüttelt, bis alles Blau verschwunden war, alsbald der Jodverbrauch bestimmt, der ausgeschiedene Schwefel rasch abfiltrirt, ausgewaschen und, da er stets etwas Kieselsäure und Thonerde enthält, feucht in mit Brom versetzte concentrirte Salzsäure eingetragen, endlich die bei gelinder Wärme ent-

andene Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt. Lässt man den ausgehiedenen Schwefel länger mit der Jodlösung in Berührung, so fällt n Gewicht stets geringer aus. Bei Anwendung von alkalischer isung von Arsenigsäure wurde ebenfalls mindestens 1 Grm. Substanz gewendet, dann die Lösung der Arsenigsäure, deren annähernd erforrliche Menge bekannt war, nach vorgängigem Aufschlämmen der bstanz mit 200 Kubikcentim. Wasser zugefügt, sodann ohne umzuhütteln die erforderliche verdünnte Salzsäure rasch durch ein Trichterır auf den Boden der Flasche fliessen gelassen und nach dem Anlen des Halbliterkolbens bis zur Marke der Kolben verschlossen und lange geschüttelt, bis der Farbstoff verschwunden war. Nach einer ınde wurde rasch abfiltrirt, ein abgemessener Theil des Filtrats im lben längere Zeit gekocht, dann weiter auf bekannte Weise zur Benmung der Schwefelsäure verarbeitet, der Rest des Filtrats direkt in omwasser fliessen gelassen und auf diese Weise ermittelt, ob neben SO_4 auch SO_2, oder ob nur die eine oder andere vorhanden war; cht selten kamen beide vor. Das wohl ausgewaschene Gemenge von hwefel und As_2S_3 (bez. AsS_3) wurde noch feucht in 25 Kubikcentim. ıer Lösung von Ammoniumcarbonat eingetragen, letztere durch Vernnen einer bei 30° gesättigten Lösung käuflichen Salzes mit 5 Th. asser bereitet. Nach zweistündiger Digestion und öfterem Umrühren ırde die klare Lösung abgegossen und schliesslich noch einmal 15 ubikcentim. der Ammoniumlösung zugefügt, nach weiteren zwei Stunn abfiltrirt, der Rückstand ausgewaschen, feucht in bromhaltige Salzure eingetragen u. s. w. Die ammoniakalische Lösung im Wasserbad f ein Viertel verdunstet, mit bromhaltiger Salzsäure vermischt und wärmt, gab endlich den Schwefel von H_2S (bez. HS). Auf diesem ege wurde festgestellt, dass alle Sorten von Ultramarinblau bei Zertzung mit Säuren Sauerstoffverbindungen des Schwefels geben. Diese ıd aber nicht präexistirend anzunehmen, sondern sie sind wahre Zertzungsprodukte. Die Verhältnisse von Sa : Sb : Sc : Sd, welche obachtet sind, lassen zweifeln, ob eine Verbindung von der Molekularösse $Si_6Al_6Na_6S_2O_{23}$ oder auch höherem Sauerstoffgehalt existirt, es i denn, dass bei Zersetzung mit Säuren ein höchst mannigfaltiges Inıandergreifen der Ausscheidungsprodukte stattfindet; Ritter fand ι : Sb = 1 : 5, Breunlin 1 : 4, Knapp und Ebel 1 : 2; Guckelırger fand 2 Sa : 3 Sb : 1 Sc oder Sd; 2 Sa : 2 Sb : Sc + Sd er 1 Sa : 4 Sb : 1 Sd u. s. w. Nur ein einziges Mal erhielt er bei nem Blau, das mit Salmiak aus Grün dargestellt war, Sa : Sb = 1 : 1. ieraus folgt: dass der Sauerstoffgehalt ein wechselnder und dass die mplicirten Verhältnisse, in denen Sa : Sb : Sc : Sd abgeschieden ırden, voraussehen lassen, dass das Molekulargewicht des Ultramarinau's ein grösseres sein werde, als einem Atomencomplex mit 6 Silciumomen entspricht.

Guckelberger bespricht dann die Constitution des Lasursteines. r schliesst ferner das Vorhandensein der Gruppen NaS im Ultramarin-

grün aus den Vorgängen beim Brand, worüber die Schwefelbestimmungen der verschieden gefärbten Schichten der Rohbrände Aufschluss geben. Für 100 Th. ($2SiO_2 + Al_2O_3$) ergaben die unausgewaschenen

grünen Schichten . . .	14,3	14,6	14,8 Schwefel
die grünblauen Schichten	15,6	16,7	— „
die rein blauen „	17,8	18,3	18,9 „

In den grünen Partieen sind daher, da in der Mischung für 100 Th. 23,8 Proc. Schwefel enthalten sind, $^3/_5$, in den blauen $^4/_5$ des Schwefels enthalten. Unter dem Einfluss der Temperatur werden die 5 Mol. Na_2SO_4 der Beschickung durch die Kohle zu $5Na_2SO_3$ (bez. *NaO,SO₂*). Bei steigender Temperatur zerfallen 4 Mol. Na_2SO_3 in $3Na_2SO_4 + Na_2S$. Das fünfte Molekül mag vorerst als unverändert gedacht werden. Das regenerirte Sulfat (3 Mol.) wird durch Kohle wieder zu $3Na_2SO_3$ reducirt, die mit dem noch vorhandenen Molekül Na_2SO_3 die bekannte Umwandlung durch die Hitze erfahren, so dass in einem gewissen Stadium $3Na_2SO_4$ und $2Na_2S$ vorhanden sind. Bei Zunahme der Temperatur wird endlich die SiO_2 in Reaction treten, unter Mithülfe der Kohle entzieht sie dem Na_2SO_4 Na_2O, es entsteht $Si_6Al_6Na_6O_{24}$, ein ungesättigter, mit zwei freien Affinitäten begabter Kern; die entweichende SO_2 wirkt auf die vorhandenen $2Na_2S$, es entsteht Sulfat und 2NaS, welche die freien Affinitäten des Kerns befriedigen; so entsteht NaS—Si(OO)—O . . . Si(OO)—O—SNa Ultramaringrün. In den blauen Schichten geht anfänglich dasselbe vor sich, aber die aus den grünen entweichende SO_2 wirkt natriumentziehend, es entsteht hier eine neue Menge Na_2SO_4, so dass im Rohgrün $^3/_5$, im Rohblau $^4/_5$ Schwefel gefunden werden müssen, wie die Versuche auch ergeben haben, $^1/_5$ des Schwefels entweicht zum Theil als SO_2, zum Theil als Schwefel. Die von Silber (vgl. J. 1881. 355) untersuchte Verbindung ist nach Guckelberger als $Si_6Al_6Na_4(OH)_2O_{23}$ zu betrachten. Denkt man sich nun in dieser Verbindung HO durch das gleichwerthige NaS ersetzt, so ist der einfachste Ausdruck für Ultramarinblau gefunden $= Si_6Al_6Na_4(NaS)_2O_{23}$, durch $2O_2$ wird diese Verbindung zu der im Lasurstein angenommenen. Das kieselreiche Blau $Si_6Al_4Na_4(NaS)_2O_{20} + S_2$ enthält den Schwefel entweder als NaS-S, oder es funktioniren -S-S- statt Al_2O_3. Thatsache ist, dass der Thonerdegehalt und der Schwefelgehalt in einem Abhängigkeitsverhältnisse stehen.

Von dem sog. weissen Ultramarin hat Guckelberger keine mikroskopisch reine Probe erhalten können. Er bespricht die Analysen von Ritter, Hoffmann (J. 1879. 430), Rickmann (J. 1879. 439), Knapp u. A. Mit Rücksicht auf die Verhältnisse von Sa : Sb, welche von Ritter und Rickmann, ferner von Knapp und Ebell beobachtet sind, müssen darnach dem Ultramarinweiss folgende Formeln zuertheilt werden:

$Si_{12}Al_{12}Na_{16}S_4O_{49}$ (Knapp und Ebell) Sa : Sb = 1 : 1;
H_2
$Si_{12}Al_{12}Na_{16}S_4O_{48}$ (Ritter) Sa : Sb = 3 : 1;
H_2
$Si_{12}Al_{12}Na_{18}S_4O_{48}$ (Rickmann) Sa : Sb = 3 : 1.

Demnach müssen bei Knapp und Ebell durch Chlorwasserstoff gebildet sein:

$Si_{12}Al_{12}Na_{12}S_4O_{46} + 4NaCl + 3H_2O$;
bei Rickmann $Si_{12}Al_{12}Na_{12}S_4O_{45} + 6NaCl + 3H_2O$;
bei Ritter durch Chlor $Si_{12}Al_{12}Na_{12}S_4O_{48} + 4NaCl$;
H_2

Man würde nicht zögern, als den wahren Ausdruck für die Molekulargrösse, die in den obigen Formeln angedeutete zu nehmen, wenn man nicht mit Bezug auf $Si_6Al_4Na_6S_4O_{20}$ (Silber, Hoffmann, kieselreiches Blau) und $Si_6Al_6Na_8S_2O_{24}$ (Guckelberger Grün) die halbe Grösse für die wahrscheinlichere halten will; aber das Verhältniss, in welchem Sa : Sb abgeschieden wird, ist für keine der beiden Formeln günstig, es wird nur begriffen, wenn man den Ausdruck $Si_6Al_6Na_6S_2O_{23}$-O_{24} verdreifacht:

Knapp und Ebell erhielten im Blau Sa : Sb = 2 : 4;
Ritter " " = 1 : 5;
Rickmann fast genau " " = 2 : 4.

Darnach scheint keine der bis dahin für das kieselarme Ultramarinblau gegebenen Zusammensetzungsformeln als Ausdruck für die Molekulargrösse gelten zu können. Mit Rücksicht auf die angegebenen Verhältnisse von Sa : Sb müssten die Chlorwasserstoffprodukte $Si_{18}Al_{18}Na_{20}S_6O_{71}$ und Ritter's Chlorprodukt $Si_{18}Al_{18}Na_{20}S_6O_{72}$ sein. Dagegen spricht nur der niedrige Natriumgehalt, welcher über 16 Proc. hätte gefunden sein müssen. Möglicherweise sind in Folge zu weit gegangener Einwirkung von Chlorwasserstoff und Chlor nur 18 Natriumatome in den blauen Körpern geblieben, aber dann sind die 2 At. Natrium sicherlich durch H_2 oder $(HO)_2$ in Berührung mit Wasser und Luft ersetzt worden.

Die Widersprüche in den Ansichten über den chemischen Bestand des Ultramarinblaus schwinden und die Beziehungen der untersuchten Körper zu einander werden klar, sobald man von einer Grundformel mit Si_{18} und Na_{20} ausgeht. Eine Verbindung der Zusammensetzung $Si_{18}Al_{18}Na_{20}S_6O_{72}$

	SiO_2, Al_2O_3	Na	S	O	
enthält	71,6	16,4	6,8	5,2	
R. Rickmann fand in einem kieselarmen	71,7	16,1	6,2	6,0	aq?
in einem Blau angeblich von Nürnberg fand Guckelberger	71,0	16,6	7,0	5,4	
die Zahlen auf S. 435 sind	71,3	16,6	6,6	5,5	

Es folgen die Analysen von blauen Farbkörpern, die demselben Ultramaringrün ihre Entstehung verdanken; Nr. 7 Zusammensetzung

des Grün, welches zu den Versuchen benutzt wurde. Zur Ueberführung in Blau diente bei 8) Chlor, 9) Salzsäure, 10) Salmiak, 11) Ammoniumsulfat, 12) Natriumbisulfat, $Na_2S_2O_7$, 13) Schwefligsäure, 14) mit Schwefel abgeröstetes Fabrikprodukt.

	7.			8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
SiO_2	38,62	Si	18,02	18,41	18,21	18,08	18,00	18,90	18,34	18,61
Al_2O_3	31,88	Al	17,00	17,00	17,63	17,32	17,68	17,82	17,60	17,12
Na	18,92	Na	18,92	16,40	16,80	17,01	16,92	16,21	16,78	16,38
S	6,82	S	6,82	6,81	7,01	6,89	7,05	6,40	6,79	6,75
O	4,76	O	39,24	41,38	40,36	40,70	40,35	40,67	40,49	41,11

Mit Ausnahme von Nr. 12 zeigten die Präparate unter dem Mikroskop keine heterogenen Dinge; bei 12 aber waren ungefärbte Theilchen beigemengt, die offenbar zersetztem Blau angehörten, dies zeigt auch die Analyse an. Der Farbe nach gleichen sich 8, 11, 12, ihre hellblaue Farbe besass einen Stich ins Röthliche, während 9 und 10 beim Entleeren des Reactionsgefässes grünlichblaue Farbe besassen, als sie aber nach dem Auswaschen im Luftbade auf 150° erhitzt wurden, trat ein entschiedener Farbenwechsel ein, der nach 8 Tagen gegen das Fabrikprodukt keinen Unterschied erkennen liess. Das Salmiakblau gab Sa : Sb = 4 : 2, war also entschieden das sauerstoffärmste Produkt, nach achttägigem Verweilen im Luftbade war fast das umgekehrte Verhältniss zu erkennen. Das Chlorprodukt ergab Sa : Sb : S = 1 : 4 : 1. Das Produkt mit Ammoniumsulfat enthält 1 : 4 : 1 d. Unter dem Einfluss der verschiedenen Stoffe hat sich derselbe Körper gebildet; der einzige hervorstechende Unterschied bei der Vergleichung mit der Muttersubstanz ist der geringere Natriumgehalt. Auf dieselbe Menge $SiO_2 + Al_2O_3$ bezogen stellen sich im Durchschnitte für 100 $SiO_2 + Al_2O_3$:

	Na	S	O
im Grün . .	26,8—27,2	9,6	6,6
im Blau . .	23,0	9,5	6,5

27,0 : 23 verhalten sich wie 24 : 20, folglich sind allemal 3 Mol. Grün gleichzeitig in Angriff genommen, sie verloren $2 Na_2$, während Schwefel und Sauerstoff unverändert blieben, oder letzterer alsbald wieder durch Absorption aus der Luft auf die frühere Höhe gebracht wurde. Die Analysen führen zu der Formel: $Si_{18}Al_{18}Na_{20}S_6O_{70}$-$O_{72}$. Die Zusammensetzung von kieselreichem Blau entspricht der Formel: $Si_{18}Al_{12}Na_{20}S_{12}O_{61}$. Darnach wären als Endglieder der Farbstoffklasse: $Si_{18}Al_{12}Na_{20}S_{12}O_{61}$ und $Si_{18}Al_{18}Na_{20}S_6O_{70}$-$O_{72}$ zu bezeichnen und anzunehmen, dass der Schwefelgehalt je nach dem Verhältnisse von Si : Al wechseln kann. Zwischen $Si_{18}Al_{12}S_{12}$ und $Si_{18}Al_{18}S_6$ bestehen Zwischenstufen $Si_{18}Al_{14}S_{10}$ und $Si_{18}Al_{16}S_8$. Selbstverständlich kann in einem Ultramarinblau der Schwefelgehalt etwas niedriger sein; dies hängt ebensowohl von der in der Beschickung enthaltenen Schwefelmenge ab, wie von der Art und

se, in welcher der Ultramarinbildungsprocess eingeleitet wird. Die-
e Mischung gibt ein schwefelärmeres oder ein schwefelreicheres
lukt, je nachdem die geeignete Temperatur langsam oder rascher
icht wird; bei zu langsamer Steigerung der Temperatur kann es
hehen, dass die Ultramarinbildung ganz ausbleibt, oder sehr unvoll-
nmen von statten geht. Endlich scheint auch an die Gruppen Na_2S_2,
dem Verhältniss Si_6Al_6 Schwefel sich anlegen zu können. Wenn es
gelungen sein wird, ein Grün der kieselreichen Reihe darzustellen,
:hes sich zum kieselreichen Blau verhält, wie das beschriebene
elarme Grün zum kieselarmen Blau, dann ist die letzte Lücke aus-
llt. Es ist aber zu vermuthen, dass dieses noch zu findende Glied
Reihe mit anderer Farbe auftritt, vielleicht blau gefärbt ist. Ultra-
ingrün der kieselarmen Reihe entspringt aus $3(2SiO_2, Al_2O_3) +$
$_2SO_4$, wobei $^1/_5$ des Natriums als Sulfat übrig bleibt, 2 At. S auf-
ommen werden, als solcher und als SO_2 entweichen. Es lässt
nun vermuthen, dass das gesuchte Grün der kieselreichen Reihe
ähnlicher Weise entsteht und demgemäss $Si_6Al_4Na_8S_2O_{21}$ gegen
$l_6Na_8S_2O_{24}$ sein würde. Nun sind aber die beiden Kerne $Si_6Al_4Na_6$
$Si_6Al_6Na_6$ nicht auf gleicher Sättigungsstufe; der erstere ist deshalb
l befähigt S oder selbst -S-S- zu binden, wodurch dann zwei auf
cher Sättigungsstufe, aber noch mit zwei freien Affinitäten behaftete
ne entstehen und die beiden Correspondenten: $(Si_6Al_4S_2Na_6O_{21})$,
aS) und $(Si_6Al_6Na_6O_{24})$, 2(NaS) sich bilden können.

Grün und Blau sind durch ihren verschiedenen Natriumgehalt in
er Linie von einander verschieden; es darf daher nicht befremden,
s ein Silberabkömmling des Grün durch Entziehung von Silber und
atz desselben durch Natrium, wie es beim Schmelzen mit Jodnatrium
chieht (Heumann), wieder zu einem grünen Körper wird; das ent-
ende Produkt ist eben dem ursprünglichen gleich. Die Rückbildung
Grün aus Blau beruht nicht, wie Lehmann meint, auf Sauerstoff-
ziehung, sondern auf Einführung von Natrium. Blau büsst beim
itzen mit Natronhydrat seine Farbe ein, ebenso Grün. Beim Er-
en an der Luft geht Grün unter theilweiser Zerstörung des Farb-
fes in Blau über; die Methode, Blau durch Glühen mit Natrium-
at und Kohle in Grün überzuführen, enthält die Bedingungen zu
ser Umwandlung; Kohle allein thut es nicht, ausser Natrium müssen
chzeitig sauerstoffbindende Stoffe: Kohle, Schwefel vorhanden sein,
it das gebildete Grün nicht wieder zerstört werde. Der Vorgang
n also nur in dem Sinne eine Reduction genannt werden, in welchem
die Ueberführung der Aldehyde in Alkohole Reduction nennen.
Natrium spielt hier dieselbe Rolle, wie der Wasserstoff bei Bildung
ler organischer Farbkörper. Dass die Beziehungen zwischen Grün
l Blau verkannt wurden, beruht darauf, dass grüne Körper als Aus-
gsmaterial dienten, welche bereits viel Blau enthielten.

Eine aus Hirschberger Ultramarin hergestellte Silberverbindung
hielt:

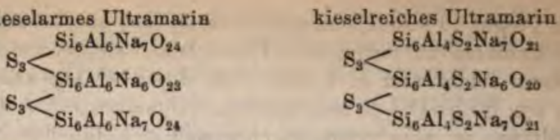
		Berechnet			Gefunden	
Si . .	18 At.	504,0	12,1	23,9	12,40	23,99
Al . .	18 „	493,2	11,8		11,59	
Na . .	4 „	92,0	2,2		2,10	
Ag . .	16 „	1728,0	41,5		41,90	
S . .	6 „	192,0	4,6		4,58	
O . .	72 „	1152,0	27,8		27,43	
		4161,2			10000	

de Forcrand fand wie Philipp 46 Proc. Silber aus einem Produkte der Fabrik von Guimet. Das vom Verf. angestellte Präparat stammt von einer Muttersubstanz, welche Sa : Sb : Sd = 3 : 2 : 1 gab, daher die 72 Sauerstoffatome, welche in die Formel aufgenommen sind; der Silberabkömmling war grünlichgelb, durchsichtig, die Körner höchst unregelmässig gestaltet, die Oberfläche wie von unzähligen Rissen durchzogen; er wurde durch 4tägige Digestion bei gewöhnlicher Temperatur mit neutraler Silberlösung gewonnen, wobei weder metallisches Silber noch Schwefelsilber sich abschied.

Verf. bespricht dann die Uebereinstimmung seiner Auffassung mit den Analysen von Böckmann, Wilkens, Stölzel, Gentele, Unger, Böttinger u. A. und meint dann, die Gründe, welche man gegen die chemische Individualität anführte, dass z. B. keine bestimmten Gewichtsverhältnisse zwischen den erforderlichen Mischungsbestandtheilen zur Bildung von Ultramarin erforderlich sind, seien nicht stichhaltig, denn in den meisten Fällen fehlt der Nachweis, dass die bei abweichenden Mischungsverhältnissen erzielten Produkte nach chemischem Bestand und Färbekraft identisch waren; das Mikroskop musste den Gedanken an mechanische Gemenge ausschliessen, sobald man gelernt hatte, reine Präparate darzustellen; die Entwicklung von H_2S, SO_2 u. s. w. musste die Vorstellung chemischer Bindung des Schwefels über allen Zweifel stellen. Die Silber- und Kaliumabkömmlinge, die Einführung von Alkoholradicalen und die Thatsache, dass Selen und Tellur gleich dem Schwefel sich verhalten, musste die Vorstellung von einer bestimmten chemischen Struktur dieser Körperklasse befestigen.

Wesentlich für die Ultramarinbildung ist eine bestimmte Temperatur. Geschmolzener Ultramarin hat aufgehört Farbstoff zu sein. Mit Hülfe von Borsäure, Borax und Schwefelnatrium lässt sich ebenfalls eine blaugefärbte Masse erhalten; bei lang anhaltender starker Schmelzhitze verliert auch diese ihre blaue Farbe. In beiden Fällen ist die geschmolzene email- oder glasartige Masse mit feinen schwarzen, in Bläschen eingeschlossenen Körperchen durchsetzt, die beim Borsäureprodukt sogar spiegelnd gefunden werden. Durch letztere Thatsachen wird man an die von Zirkel und Vogelsang beobachtete Mikrostruktur des Noseans und Hauyns erinnert, welche hiernach als überhitzter Lasurstein erscheinen. Ausser der Temperatur ist aber noch die

genwart eines Stoffes nöthig, welcher Natrium zu binden vermag; her zerstören Salpeter oder chlorsaures Kalium wohl die blaue Farbe der Hitze, verwandeln aber weissen oder grünen Ultramarin nicht in uen. Bei 350facher Vergrösserung ergibt sich nicht die geringste rschiedenheit in der Masse des Ultramarins. Immerhin mögen die warzen Körperchen im geschmolzenen Ultramarin Schwefel sein, von n ja wiederholt eine schwarze Modifikation vermuthet wurde, aber t dem Auftreten dieser schwarzen Substanz hört der blaue Farbstoff f zu existiren. Ritter gibt an, dass zur Ultramarinbildung eine mperatur erforderlich sei, bei welcher eine Legirung von 22 Th. ber und 78 Th. Kupfer schmelze. F. Fischer (J. 1876. 555) beachtete im Tiegelofen zwischen 500 und 700°, im Muffelofen 586 bis 5°, E. Guimet bis 700°, J. F. Plicque (J. 1878. 491) 750 bis 0°, E. Büchner (J. 1879. 469) zwischen 850 und 900° Ultramarindung. Wilkens ist der Meinung, dass das Blaubrennen schon um 0° gelinge. Ritter gibt für die Umwandlung von Ultramarinweiss Ultramarinblau durch Chlor 300°, Knapp und Ebell bei Anndung von Chlorwasserstoff die untersten Regionen der Rothglut. uckelberger fand, dass Bleischmelzhitze nicht genügt, auch nicht ntimonschmelzhitze, jedoch beginnt beim Schmelzpunkt des Zinks der aubildungsprocess, wenn Ultramaringrün und Chlor auf einander rken. Zur raschen Beendigung des Processes erhitzt man aber besser was stärker, weil bei zu langsamem Gange leicht bereits gebildetes lau wieder zerstört wird. Wenn man nun weiter erwägt, dass die ischungen in den meisten Fällen einen grossen Ueberschuss von hwefel enthalten, bei dessen Verdampfung starke Wärmebindung attfindet, dass somit die Praxis im überschüssigen Schwefel den allein wendbaren und sichersten Wärmeregulator herausgefunden hat, der erdiess durch sein Verdampfen die Masse auflockert und weniger itungsfähig macht, so dürfte es nicht als zu gewagt erscheinen, wenn genommen wird, die Ultramarinblaubildung erfordere eine Temperatur n 550 bis 600°. Für die Bildung von Grün mag immerhin eine here Temperatur erforderlich sein. Innerhalb dieser Temperaturen sitzt nun der Schwefel eine eigenthümliche Molekularstruktur, sein olumgewicht ist 96. Sollte der Schwefel bei dieser Molekularstruktur emische Eigenschaften erlangen, welche uns bis jetzt unbekannt geieben, aber im Ultramarinblau sich ausprägen? Merkwürdig ist jedenlls der Zusammenhang zwischen dieser Strukturform mit der cheischen Thatsache, dass bei Zersetzung des Ultramarinblaus mit Säuren e verschiedenen Formen, in welchen der Schwefel abgeschieden wird, solchen Verhältnissen zu einander stehen, dass letztere nur unter Anhme von 6 At. Schwefel im Ultramarinmoleküle verstanden werden nnen. So leiten denn auch diese Betrachtungen auf 18 Siliciumatome Ultramarinmolekül. Nimmt man S_3 für zweiwerthig, wie den geöhnlichen Schwefel, so geben dem neuen Gesichtspunkte folgende ymbole Ausdruck:



Der intraradicale Schwefel bildet nebst angelagertem Natrium den Angriffspunkt für Chlor und Wasserdampf oder Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei der Entstehung des rothen Ultramarins; dieser ist ein HO-Abkömmling, der beim Glühen H_2O abgibt und gelb wird. Man hat daher nicht nöthig, verschiedene Modifikationen des Schwefels anzunehmen; die Verschiedenheit der Kerne ist der Grund der Verschiedenheit der Farbe.

Wolfram-, Chrom-, Eisen- und Manganverbindungen.

Wolframbronze (vgl. J. 1880. 402). Zur Untersuchung derselben erhitzt man nach J. Philipp[1]) die feingepulverte Bronze mit einem grossen Ueberschuss von ammoniakalischer Silberlösung in einer Porzellanschale zum Sieden. Das ausgeschiedene Silber wird abfiltrirt und, um das Durchgehen desselben durch das Filter zu verhüten, mit etwas Ammoniumnitrat und Ammoniak haltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, nachdem der grösste Theil des Ammoniaks durch Abdampfen verjagt ist, mit Salpetersäure versetzt, zum Kochen erhitzt, worauf man nach 12stündigem Stehen die ausgeschiedene Wolframsäure abfiltrirt und mit verdünnter Salpetersäure auswäscht. Aus dem Filtrat fällt man das überschüssige Silber durch Salzsäure, trocknet die Lösung ein, befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak, verdunstet nochmals und erhitzt mit Salzsäure, wodurch noch wenige Milligrm. Wolframsäure erhalten werden. Im Rest wird das Natron als Chlornatrium bestimmt. Bei genügend Material empfiehlt es sich, die Bestimmung des Silbers einerseits, die der Wolframsäure und des Natrons andererseits in gesonderten Mengen auszuführen; für letzteren Zweck eignet sich vortrefflich das von Woehler angegebene Verfahren, nach welchem die Bronze mit Schwefel im bedeckten Tiegel geschmolzen und die erhaltene grauschwarze Masse durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt wird. Die ausgeschiedene, schön gelbe, leicht zu filtrirende und auszuwaschende Wolframsäure wurde, ohne die Flüssigkeit zur Trockniss abzudampfen, direkt filtrirt und mit Salpetersäure ausgewaschen. Die blaue Bronze muss mit ammoniakalischer Silberlösung im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt werden; in offenen Gefässen ist die Zersetzung unvollständig. Für die Bestimmung des Wolframs und Natriums in der blauen Bronze ist, entgegen der Angabe von Scheibler, die Woehler'sche Methode gleichfalls vortrefflich zu verwenden; nur ist es nöthig, das feine Pulver mit Schwefel 7 bis 8mal im

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 499.

bedeckten Tiegel zu schmelzen und jedesmal den überschüssigen Schwefel durch Erhitzen zu verjagen. Die entstandene Schwefelverbindung wird alsdann leicht und in kurzer Zeit durch Königswasser oxydirt. Auch das von Scheibler angewendete Schmelzen mit Aetzbaryt gibt gute Resultate, ist aber umständlicher und in Folge der Nothwendigkeit, grössere Mengen von Bariumsulfat auszuwaschen, langwieriger.

Nach der von Wright angegebenen Methode wurden 4 Arten von Wolframbronzen erhalten, welche sich durch goldgelbe, rothgelbe, purpurrothe und blaue Farbe unterscheiden. Die ersten beiden krystallisiren stets in würfelähnlichen Formen, die rothe Verbindung wurde theils in Würfeln, theils in formlosen Stücken, die blaue endlich in Krystallen von prismatischer Form erhalten. Unter sonst gleichen Bedingungen werden aus an Säure ärmeren Gemischen die ersteren Bronzen, aus an Säure reicheren die letzteren erhalten. Die gelben Bronzen werden in schönen, grossen Krystallen erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 Mol. normalen Natriumwolframiates und 1 Mol. Wolframsäureanhydrid zum Schmelzen erhitzt, allmählich 40 bis 50 Proc. Zinn hinzufügt und das Ganze 1 bis 2 Stunden in ruhigem Fluss erhält. Unter noch nicht festgestellten Bedingungen bilden sich hierbei auch rothgelbe Krystalle. Die Zusammensetzung der gelben Bronze entspricht der Formel $Na_5W_6O_{18}$, die der rothgelben $Na_4W_5O_{15}$. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $NaWO_3$ scheint nach neueren Versuchen nicht zu bestehen. Durch entsprechende Behandlung eines Gemisches von 2 Mol. Na_2O auf 5 bis 6 Mol. WO_3 wurde schön purpurroth gefärbte Bronze erhalten; noch saurere Gemische geben blaue Krystalle. Alle diese Bronzen zeigen ein Volumgewicht von 7,2 bis 7,3. Fortgesetzte Versuche ergaben, dass man durch Zersetzung von sauren Natriumwolframiaten mit Zinn Wasserstoff oder durch den elektrischen Strom Reductionsprodukte erhält, welche je nach der Farbe eine verschiedenartige Zusammensetzung zeigen. Von diesen sind dargestellt: eine rein goldgelbe ($Na_5W_6O_{18}$), eine rothgelbe ($Na_4W_5O_{15}$), eine purpurrothe ($Na_2W_3O_9$) und endlich eine blaue Verbindung ($Na_2W_5O_{15}$). Die Wolframbronzen entstehen aus sauren Natriumwolframiaten durch Verlust von Sauerstoff und zwar wird stets auf 2 Atome Natrium 1 At. Sauerstoff entzogen.

Untersuchung des chromsauren Kaliums. Die scheinbare alkalische Reaction des einfach chromsauren Kaliums ist nach M. Richter[1]) der oxydirenden Wirkung der Chromsäure auf den Lackmusfarbstoff zuzuschreiben. Der blaue Farbstoff des Lackmus ist ein Oxydationsprodukt des rothen. Gegen Phenolphtaleïn reagirt reines Kaliumchromat neutral. Zur maassanalytischen Bestimmung der Chromsäure im dichromsauren Kalium titrirt man die Lösung mit Normalalkali und Phenolphtaleïn als Indicator. Die Berechnung ergibt sich aus der Gleichung: $K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$. Zur Bestimmung

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 204, 26[illegible]

der Chromsäure in neutralen chromsauren Alkalien wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Normalsilberlösung gemischt und im Filtrat das überschüssige Silber mit Kochsalzlösung titrirt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2CrO_4$ oder $KO,CrO_3 + AgO,NO_5 = KO,NO_5 + AgO,CrO_3$. In entsprechender Weise lassen sich auch chromsaure und dichromsaure Alkalien neben einander maassanalytisch bestimmen.

Die Bestimmung des Chroms durch Fällen mit Ammoniak ist nach F. P. Treadwell[1]), entgegen den Angaben von Wilm (J. 1880. 402), genau.

A. Carnot[2]) empfiehlt die Bestimmung des Chroms als Phosphat. Aus den mit essigsaurem Natrium versetzten Chromoxydlösungen fällt Alkaliphosphat beim Sieden alles Chrom als basisches Phosphat. Chromsaure Alkalien versetzt man mit essigsaurem, phosphorsaurem und unterschwefligsaurem Natrium (Thiosulfat), säuert an, kocht eine Stunde, wäscht den Niederschlag von $Cr_2(PO_4)_2.6H_2O$ mit Natriumacetatlösung, dann mit Ammoniumnitratlösung, glüht und wägt als $Cr_2(PO_4)_2$. — Carnot empfiehlt dieses schön grüne Chromphosphat als nichtgiftigen Farbstoff.

Bestimmung von Eisen, Aluminium und Chrom. Versetzt man nach B. Reinitzer[3]) eine Chromsulfat- oder Chromchloridlösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natrium und kocht, so bildet sich kein Niederschlag und die Flüssigkeit nimmt beim Abkühlen eine violette Farbe an. Aetzende Alkalien, Ammon, Schwefelammonium, kohlensaure Alkalien geben in dieser Lösung keine Trübung; erst beim Kochen entstehen Niederschläge. In Lösungen von essigsaurem Eisen oder Aluminium, welche mit dieser Chromlösung versetzt sind, kann weder durch Erhitzen zum Sieden, noch durch Aetzalkalien Eisen oder Aluminium gefällt werden. Nur durch Schwefelammonium erfolgt langsame aber vollständige Fällung des Eisens als Schwefeleisen. Die Thonerde wird in der Kälte durch gar kein Reagens sogleich gefällt. Eine gewisse Chrommenge vermag nur eine gewisse Eisen- und Thonerdemenge vor der Fällung zu bewahren und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, eine grössere Eisen- und Thonerdemenge nur dann, wenn die Chromlösung noch vor dem Zusatz der Eisen- oder Thonerdelösung mit dem essigsauren Natrium gekocht worden ist. Das auf Ausfällung des Eisens und der Thonerde in Form von basischen Acetaten beruhende Trennungsverfahren ist demnach bei Gegenwart von Chromoxydsalzen unbrauchbar.

Reduction von Eisenoxydlösungen. Nach T. E. Thorpe[4]) ist die Menge des Eisenoxydsalzes, welche in saurer Lösung durch Zink, Magnesium oder Eisen reducirt wird, namentlich von der

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1392.
2) Compt. rend. 94 S. 1314; Bullet. de la Soc. chim. 37 S. 482.
3) Monatshefte für Chemie 1882 S. 249.
4) Journ. Chem. Soc. 1882 S. 287.

emperatur und der Menge freier Säure abhängig. Bei Anwendung n Zink wurden 22 bis 33,8 Proc. des entwickelten Wasserstoffes zur eduction benutzt; mit Magnesium werden nur 7,4 Proc. des Wasserffes wirksam. Lösungen, welche weniger als 0,5 Proc. Eisen entlten, werden durch Magnesium nicht reducirt. Die Reduction durch sen nimmt mit zunehmender Temperatur ab (vgl. S. 15).

Bei der Herstellung von Kolkothar soll man nach A. Par-ll in Swansee (Engl. P. 1881. Nr. 4201) das Eisensulfat mit soviel hwefelkies oder Kohle mischen, dass beim nachfolgenden Glühen aller hwefel als Schwefligsäure entweicht.

Die maassanalytische Bestimmung der Hyperoxyde tersuchte W. Diehl[1]). Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes Hyperoxyden nach dem Bunsen'schen Verfahren glaubt schon ohr (Titrirmethode 1870. S. 300) die Destillation umgehen und durch ne Digestion der Hyperoxyde sowie Bichromate mittels Salzsäure und dkalium ersetzen zu können. Lunge (J. 1880. 319) findet, dass e Zerlegung des Weldonschlammes auf eben beschriebenem Wege gleich rascher von statten gehe als Bunsen's Destillation und eben genau werde, sofern man nur vorhandenes, auch Jod abscheidendes senoxyd berücksichtige. Diehl behandelte nun zunächst reines Kaliumchromat in verschliessbaren Flaschen so, dass das Bichromat in sehr enig Wasser gelöst wurde, worauf zu 0,1 Grm. 10 Kubikcentim. Joddiumlösung (1 : 10) und 5 Kubikcentim. Salzsäure von 1,17 spec. Gew. gegeben wurden. Die Zersetzung erfolgte bei Salzsäure sofort, bei xalsäure langsamer; alsdann wurde auf 250 Kubikcentim. verdünnt d mit Natriumhyposulfit titrirt und mit Zwanzigstel-Jodlösung zurückirt. Die schwach grüne Färbung des Chromoxydsalzes störte hierbei cht, und erwies sich das Verfahren als hinreichend genau. Weitere ersuche zeigten, dass man Manganbioxyd sowohl neben Eisenoxyd, s auch Eisenoxyd durch die Differenz das eine Mal mit Salzsäure, das dere Mal mit Essigsäure und Jodkalium digerirten Oxyde hinreichend harf bestimmen, und dass man eine grosse Anzahl Bestimmungen neben ander in kurzer Zeit ausführen kann. Es gelingt so, den Weldonlamm im Betrieb rasch zu bestimmen und auch das Mangan, wenn n es in eine der Formel MnO_2 entsprechende Verbindung überführt, s bei kleinen Mengen unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaassgeln wohl gelingen mag. Bei irgend grösseren Mengen gelang es nie; r Ausfall betrug 2 bis 3 Proc. Manganhyperoxyd. Bleisuperoxyd hliesst sich auch leicht auf, wenn man nur dafür sorgt, dass die auslenden Bleisalze gelöst werden, was befriedigend durch eine concenrte Lösung von essigsaurem Ammon gelingt. Am besten bewirkt man n Aufschluss durch Essigsäure und Jodkalium, da man die Salzsäure ch später in Essigsäure umsetzen muss. Mennige lässt sich auf eselbe Weise prüfen.

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 196.

Zur Werthbestimmung des Mangansuperoxydes wird nach N. H. Darton[1]) 0,5 Grm. desselben in einer Flasche mit oxalsaurem Kalium und Schwefelsäure erwärmt, die Kohlensäure wird in $^1/_{10}$ Normalbarytwasser aufgefangen und das überschüssige Baryumhydrat zurücktitrirt.

A. Classen[2]) macht weitere Mittheilungen über elektrolytische Bestimmungen und Trennungen. Bei der Trennung des Eisens von Mangan (vgl. J. 1881. 356) lässt sich die Bestimmung des Mangans wesentlich vereinfachen, wenn man, statt wie angegeben, das Mangan als Sulfür abzuscheiden, dasselbe mit Natriumhypochlorit in Superoxyd überführt und als Manganoxydoxydul bestimmt. Man giesst nach beendeter Reduction des Eisens die überstehende Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung des durch Elektrolyse gebildeten Ammoniumhydrocarbonats, auf Zusatz von Natronlauge und fügt Natriumcarbonat und dann wenige Kubikcentim. Natriumhypochlorid hinzu. Das Mangansuperoxyd setzt sich rasch zu Boden und kann sofort filtrirt werden. Den Niederschlag wäscht man am besten mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat hinzufügt, aus. Nach beendeter Trennung der beiden Metalle haftet in der Regel etwas Mangansuperoxyd auf der positiven Elektrode fest; man bringt in diesem Falle die Elektrode in eine Schale, löst das Peroxyd in wenig Chlorwasserstoffsäure, spült die Elektrode ab, übersättigt mit Natriumcarbonat und fügt diese Flüssigkeit der Hauptlösung hinzu. Im Uebrigen wird wie angegeben verfahren. — Weitere, auf Trennung des Eisens von Mangan bezügliche Versuche haben gezeigt, dass die Abscheidung des Eisens noch mehr beschleunigt werden kann, wenn man, statt die Doppelsalze mit Ammoniumoxalat zu bilden, hierzu ein Gemenge von Kaliumoxalat mit Ammoniumoxalat benutzt. Man führt zunächst die Metalle mit einer Lösung von Kaliumoxalat in lösliche Kaliumdoppelverbindungen über und fügt dann soviel Ammoniumoxalat hinzu, dass die Menge des letzteren die 6 bis 7fache Menge der berechneten Oxyde beträgt. Vortheilhaft ist es die elektrolytische Zersetzung, bei einer Entfernung der beiden Elektroden von etwa 3 Centim. mit zwei Bunsen'schen Elementen (grosses Format) einzuleiten und, sobald sich Mangansuperoxyd ausscheidet, den Strom durch Einschalten von 1 bis 2 Elementen zu verstärken. Wie rasch die Abscheidung des Eisens bewirkt werden kann, geht daraus hervor, dass es gelingt 1 Grm. metallisches Eisen in etwa $1^1/_2$ Stunden zu fällen. Diese Thatsache hat für den Eisenhüttentechniker besonderen Werth, da es nunmehr möglich ist den Gehalt an Mangan im Roheisen in wenigen Stunden äusserst genau zu ermitteln und eine ganze Reihe von Versuchen gleichzeitig auszuführen.

Zur Trennung von Eisen, Mangan und Phosphor-

1) Scient. Americ. Suppl. S. 5108.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 2771.

säure trennt man in angegebener Weise Eisen von Mangan elektrolytisch und fällt letzteres als Superoxyd; das Filtrat enthält alle Phosphorsäure. Zur Bestimmung derselben säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an, fügt $^1/_3$ Vol. Ammoniak und dann Chlormagnesiumlösung hinzu. Der Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat kann schon nach einigen Stunden filtrirt werden; man führt denselben wie gewöhnlich in Magnesiumpyrophosphat über. Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen (S. 13) ist es zweckmässig nicht mehr als 2 Grm. anzuwenden, da diese Menge in etwa 2 Stunden gefällt werden kann, während grössere Mengen, in Folge der schlechteren Stromleitung des Eisens, verhältnissmässig mehr Zeit erfordern. Reichen, bei ganz geringem Gehalt an Phosphor, 2 Grm. zur Bestimmung desselben nicht aus, so theilt man die Flüssigkeit in zwei Hälften und elektrolysirt gesondert. Da Nitrate zur Elektrolyse ganz ungeeignet sind, so dampft man die salpetersaure Lösung ein und führt, durch mehrmaliges Verdampfen mit Chlorwasserstoffsäure, die Nitrate in Chloride über, welche, auf Zusatz von möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure, in Lösung gebracht werden (vgl. S. 403).

Zur Bestimmung von Schwefelsäure verfährt man genau so, führt Eisen und Mangan durch Kalium- und Ammoniumoxalat in lösliche Doppelsalze über und elektrolysirt. Die Fällung der Schwefelsäure kann direkt in der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit (ohne vorher mit Natriumhypochlorid die letzten Reste auszuscheiden) geschehen; man braucht nur mit Chlorwasserstoffsäure anzusäuern und die kochende Lösung mit Chlorbaryum zu fällen. Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen digerirt man mit Salpetersäure und führt, wie oben angegeben, die Nitrate in Chloride über (vgl. S. 11).

Zur Trennung von Eisen, Mangan und Thonerde unterwirft man die Lösung der oxalsauren Doppelverbindungen der Elektrolyse und unterbricht den Strom, sobald alles Eisen reducirt ist. Man giesst dann die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung der Ammoniumsalze, fällt heiss mit einem Ueberschuss von Natronlauge und fügt noch wenige Kubikcentimeter Natriumhypochlorit hinzu. Das Mangansuperoxyd wird sofort abfiltrirt, mit heissem Wasser, dem etwas Ammoniumnitrat zugefügt wurde, ausgewaschen und wie gewöhnlich in Mn_3O_4 übergeführt. Die Gegenwart von Phosphorsäure neben Thonerde erfordert die Abscheidung des Mangans als Sulfür. Man verfährt zunächst wie gewöhnlich, unterwirft die oxalsauren Doppelsalze der Elektrolyse und giesst die von Eisen befreite Flüssigkeit in ein Becherglas. Das auf der positiven Elektrode haftende Mangansuperoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und diese der Hauptlösung hinzugefügt. Man setzt nun zuerst Weinsäure, dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction und schliesslich Schwefelammonium hinzu. Nach 3- bis 4stündigem Stehen ist alles Mangan als grünes Sulfür ausgeschieden, welches wie gewöhnlich bestimmt wird. Die Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung der

Phosphorsäure bietet in diesem Falle wenig Vortheile. Die Phosphorsäure wird am besten in einer besonderen Menge mit Molybdänlösung gefällt.

Unterwirft man eine Lösung von Eisenoxyd(oxydul)ammonium- und Chromoxydammoniumoxalat der Elektrolyse, so wird zuerst das Eisen als Metall abgeschieden und dann das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Bei Gegenwart von Chrom zeichnet sich das Eisen durch besonders lebhaften Glanz aus. Nach beendeter Fällung des Eisens giesst man die Flüssigkeit ab, reducirt durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und fällt das Chrom mit Ammoniak als Hydroxyd. Ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan die gelbe Färbung der Chromsäure eingetreten, so giesst man die Flüssigkeit ab, kocht zur Zersetzung des Ammoniumhydrocarbonats, fällt heiss mit Natronlauge und fügt wenige Kubikcentimeter Natriumhypochlorit hinzu. Der Manganniederschlag enthält stets etwas Chrom beigemengt. Man löst denselben nach dem Abfiltriren wiederum in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung mit Natronlauge und Natriumhypochlorit.

Bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten, welche Nickel und Mangan als oxalsaure Doppelsalze gelöst enthalten (man bildet dieselben mit Kaliumoxalat und fügt Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu), fällt zuerst das Nickel als Metall und dann das Mangan als Peroxyd. Die Abscheidung des Nickels geht sehr rasch von Statten; das ausgeschiedene Metall haftet recht fest an der Elektrode an. Um das Mangan in der abgegossenen Flüssigkeit zu bestimmen, zersetzt man das Ammoniumhydrocarbonat durch Kochen und fügt dann einige Kubikcentimeter Natriumhypochlorit hinzu. In derselben Weise werden Kobalt oder Zink von Mangan getrennt.

Bleiverbindungen.

Zur Untersuchung von Bleierzen (vgl. S. 140) wird nach Iles[1]) auf den Grant Smelting Works in Leadville 0,5 Grm. fein gepulvertes Erz mit 15 bis 25 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 10 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure erwärmt, mit Wasser übergossen und in die Lösung Zink gelegt. Blei, Silber, Kupfer und Antimon fallen, im Filtrate wird Eisen mit Chamäleon titrirt; durch Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure lösen sich Blei, Silber und Kupfer, im Rückstand wird die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies fällt Puisson[2]) mit Kaliumdichromat im Ueberschuss, welchen er durch Zersetzung mit Jodkalium und Schwefelsäure und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit bestimmt (vgl. J. 1881. 362).

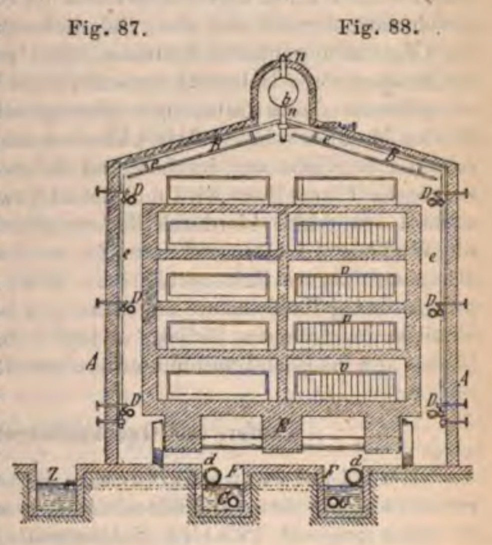
1) School of Mines Quaterly 1882 S. 225.
2) Monit. scientif. 12 S. 532.

Zur Herstellung von Bleisuperoxyd versetzt man nach A. Fehrmann[1]) eine concentrirte, 50 bis 60° warme Lösung von Chlorblei mit einer Chlorkalklösung, bis sich kein Bleisuperoxyd mehr ausscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt und unter Luftabschluss gut ausgewaschen.

Zur Herstellung von Bleiweiss mischt H. B. Condy in London (Engl. P. 1881. Nr. 1095) gepulvertes essigsaures Blei mit gepulverter Bleiglätte, lässt stehen und fällt das gebildete basische Salz mit Soda.

Zur Herstellung von Bleiweiss verwendet W. Thompson in Limehouse, Middlesex (*D. R. P. Nr. 18431) geschlossene Zersetzungskammern, in welche das metallische Blei auf Wagen eingebracht wird. Die Kammer *A* (Fig. 87 und 88) hat innen ein Hilfsdach *B* zur seitlichen Ableitung der condensirten Dämpfe und an den Enden Thüren für Ein- und Ausfuhr der beladenen Wagen. Jedes der Rohre *n* für die Zuführung von Luft und Kohlensäure ist mit Zweigrohren *e* versehen, welche sich nach gegenüber liegenden Seiten der Kammer erstrecken und hier mit wagrechten durchlöcherten Röhren *D* vereinigt werden. Die Röhren *n* sind mit hohlen Behältern *b* versehen, um das heftige Einströmen der Luft und Kohlensäure in die Kammer zu verhindern und zugleich genügende Heizfläche für diese Gase abzugeben. Der Wagen *E* trägt die Gestelle *v* zur Aufnahme der Bleiplatten, welche massiv oder gitterförmig und 3 bis 12 Millim. dick gegossen werden können. Sie werden in Abständen von etwa 25 Millim. quer in die Rahmen eingesetzt. Die im Kammerboden befindlichen Tröge *F* für die verdünnte Essigsäure werden von dem Behälter *Z* gespeist. Die Dampfrohre *G* bewirken die Verdampfung der Säure, während die grösseren Dampfrohre *d* zur Heizung der Kammer beim Beginn des Processes, sowie auch während der Perioden der Abstellung der Rohre *G* (bei zu heftiger Verdampfung der Säure) dienen. Nachdem die Zersetzungskammer mit Blei beschickt ist, werden die Tröge *F* mit einer 5procentigen Essigsäure gefüllt. Dann wird die Kammer geschlossen und Dampf in die Rohre *G* und *d*

Fig. 87. Fig. 88.



1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1882.

eingelassen, bis sich die Temperatur der Kammer auf 25 bis 50° erhöht hat und die Verdampfung des Essigs in den Trögen beginnt. Dann wird Luft unter geringem Druck durch die Rohre *n*, *e*, *D* eingeführt, nach 3 bis 4 Tagen aber ein Gemisch aus gleichen Theilen gereinigter Kohlensäure und Luft, um die gebildeten Bleiverbindungen in Carbonate umzuwandeln. Diese Zufuhr wird so lange unterhalten, bis man sich durch Schaulöcher überzeugt hat, dass die Zersetzung beendigt ist. Die gemeinschaftliche Wirkung von Essigsäure, Sauerstoff und Kohlensäure erfolgt bei langsam von 25 bis 50° gesteigerter Temperatur innerhalb etwa 12 Tagen, wenn die Bleiplatten 3 Millim. dick waren, während 12 Millim. dicke Platten etwa 4 Wochen erfordern. Blei von 3 Millim. Dicke wird beim Behandeln mit Kohlensäure, Essigsäuredämpfen und Luft nach der Bildung der Hydrate des Suboxydes und des basischen Acetates zum Theil durchlöchert und die Schicht von Bleiweiss fällt sogleich nach der Bildung ab. Bei dickerem Blei blättert sich das auf der Oberfläche gebildete Bleiweiss, fällt jedoch nicht ab, sondern verbleibt als poröser Ueberzug stellenweise in Verbindung mit dem metallischen Kern; dieser Ueberzug begünstigt die Verwandlung des verbleibenden Metalles sehr, so dass 4 Wochen zur Zersetzung genügen. Wenn dagegen der Ueberzug durch irgend welche Umstände (wie Anwendung zu grosser Hitze) hart wird und bis zu gewissem Grade seine Porosität verliert, so erhält hierdurch der metallische Kern einen Schutz gegen die Wirkung der Gase und Dämpfe, so dass zur Vervollständigung des Processes längere Zeit nöthig ist. Wird dagegen zu viel Essigsäure und zu wenig Kohlensäure zugeführt, so ist der besagte Ueberzug zum Theil in den Dämpfen löslich; er läuft über das Blei, überzieht es und hindert die beabsichtigte ununterbrochene Reaction [1]).

Kupfer- und Quecksilberverbindungen.

Um bei der volumetrischen Bestimmung des Kupfers mit Schwefelnatrium die Endreaction leichter erkennen zu lassen, löst P. Casamajor [2]) 173 Grm. Seignettesalz, 480 Kubikcentim. Natronlauge von 1,14 spec. Gew. mit Wasser zu 1 Liter. Die zu untersuchende Kupferlösung wird mit dieser alkalischen Lösung im Ueberschuss versetzt, die tiefblaue Flüssigkeit in einer Porzellanschale bis nahe zum Sieden erhitzt, worauf man die Schwefelnatriumlösung so lange zufliessen lässt, bis kein Niederschlag mehr entsteht (vgl. S. 123). — In entsprechender Weise wird auch die Bestimmung des Bleies ausgeführt.

Die Farbe von Quecksilberoxyd, welches durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Aetzkali, Waschen und Trocknen des Niederschlages gewonnen wird, ist nach Comère [3]) wesentlich abhängig von der bei der Fällung angewendeten Temperatur.

---

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. 27.
2) Chemic. News 45 S. 167.
3) L'Union pharmac. 22 S. 506.

Die Herstellung von Zinnober in China bespricht H. M. Callum[1]). In den 3 Zinnoberfabriken in Hongkong wird zu diesem Zweck Schwefel und Quecksilber in einer grossen eisernen Pfanne erwärmt, bis der Schwefel anfängt zu schmelzen, dann gerührt, bis sich alles in ein schwarzes Pulver verwandelt hat. Nun wird die Pfanne vom Feuer entfernt, nochmals Quecksilber zugesetzt und unter Wasserzusatz gut gerührt. Das erhaltene Pulver wird nun in einer halbkugelförmigen Schale mit Porzellanscherben bedeckt, dann wird eine zweite Schale aufgekittet und das Ganze 16 Stunden lang erhitzt. Man trennt dann den gebildeten Zinnober von den Scherben, mahlt ihn fein, wäscht aus und trocknet (vgl. J. 1881. 365).

Zink- und Cadmiumverbindungen.

Herstellung von Zinkweiss und Bleiweiss. Nach dem Verfahren von Schnabel (J. 1880. 100) wird der Blei, Silber, Kupfer u. dgl. enthaltende Zinkstaub in bleiernen Gefässen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium in Ammoniakwasser digerirt. Die dadurch erhaltene ammoniakalische Zinklösung wird, nachdem das ebenfalls theilweise aufgelöste Kupfer durch Zink ausgefällt worden, destillirt und das erzeugte Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die in den bleiernen Gefässen zurückbleibenden Silber und Blei haltigen Oxyde werden behufs Gewinnung des Silbers beim Treibprocess zugeschlagen. Um nun aus denselben auch das Blei zu entfernen und als Bleiweiss zu gewinnen, werden nach Kosmann in Beuthen, Oberschlesien (D. R. P. Nr. 16570) die ausgewaschenen Rückstände getrocknet und zur Zerstörung der etwa gebildeten Carbonate geglüht. Sie werden dann mit einer warmen Lösung von essigsaurem Blei behandelt, bis alles Bleioxyd gelöst ist, worauf man aus der erhaltenen Lösung von basisch essigsaurem Blei durch Einleiten von Kohlensäure Bleiweiss fällt. — In entsprechender Weise wollen L. C. Kraft und J. E. Schischkar in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 1607) zur Gewinnung von Zink- und Kupferoxyd aus Erzen diese mit Ammoniakflüssigkeit ausziehen und das Ammoniak durch Destillation wiedergewinnen.

Zur Reinigung des schwefelsauren Zinks von Eisen versetzt H. Prunier[2]) die Lösung mit übermangansaurem Kalium bis das Eisen völlig oxydirt ist, dann mit so viel Ammoniak, dass beim Kochen Eisen und Mangan ausgefällt werden. — Nach Van de Vevere[3]) ist dieses Verfahren sehr mangelhaft; er empfiehlt dagegen folgendes (im Wesentlichen bekannte) von Franqui[4]). Dieses besteht darin, das Sulfat in Wasser zu lösen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure

1) The Analyst 1882 S. 89.
2) Journ. de Pharmac. et de Chim. 5 S. 608.
3) Journ. de Pharmac. d'Anvers 1882 S. 370.
4) Archiv der Pharm. 1882 S. 874.

anzusäuern, mit Hülfe von Chlor das Eisenoxydulsulfat in Eisenoxydsulfat umzuwandeln, im Fällen eines Theiles der Lösung mit Natriumcarbonat, Zufügen des gutausgewaschenen Niederschlages in kleinen Mengen zu dem Reste der Flüssigkeit und Kochen des Gemenges. Das Hydrocarbonat des Zinkes fällt in diesem Falle das Eisenoxydsalz. Wenn das Zinksulfat Mangan enthält, so lässt man einen Chlorstrom durch die das Zinkhydrocarbonat suspendirt enthaltende Lösung streichen. Das Mangan fällt dann als Hyperoxyd nieder. Ist die Scheidung vollendet, so filtrirt man und lässt krystallisiren. Dieses Verfahren führt keine fremden Stoffe ein; es lässt ein wenig Chlorzink entstehen, dieses Salz krystallisirt jedoch nicht, sondern bleibt in der Mutterlauge zurück, auch nimmt eine Waschung mit Alkohol jede Spur davon weg, die das gereinigte Sulfat verunreinigen könnte.

Die Aktien-Gesellschaft für Bergbau und Zink-Hüttenbetrieb „Vieille-Montagne" in Angleur bei Lüttich (D. R. P. Nr. 15 249) empfiehlt folgendes Verfahren zur Gewinnung von Zinkweiss aus Chlorzink- und Zinksulfatlösung. Man lässt die Zinklösung in einen Ueberschuss von Ammoniaklösung fliessen, so dass das gebildete Zinkhydroxyd sich wieder auflöst. Eisen- und Manganoxyd bleiben ungelöst. Etwa in Lösung befindlicher Kalk wird durch Einleiten von ein wenig Kohlensäure ausgefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt ist, wird vermittels Wasserdampf das überschüssige Ammoniak abdestillirt. Aus dem Rückstand wird das Zinkhydroxyd abfiltrirt, getrocknet und geglüht, aus der Ammoniaksalzlösung wird durch Kalk das Ammoniak in Freiheit gesetzt und wieder absorbirt (vgl. S. 169).

Verfahren zur Herstellung von Schwefelzink. Nach C. F. Claus in London (D. R. P. Nr. 17 399) wird durch Rösten von Zinkerzen oder aus Abfällen von der Verzinkung hergestelltes Zinkoxyd in Ammoniakflüssigkeit gelöst. Aus der Lösung werden etwaige fremde Metalle durch Zusatz von etwas Schwefelbaryum oder Schwefelstrontium gefällt, dann durch weiteren Zusatz Schwefelzink niedergeschlagen, welches dann in Retorten geglüht und in Wasser abgeschreckt wird. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit wird das Ammoniak abdestillirt und durch Verdunsten zur Krystallisation Strontiumhydrat oder Baryumhydrat gewonnen.

Zur Herstellung einer weissen Zinkfarbe will J. Cawley in Newark (Engl. P. 1881. Nr. 1915) dem Zinksulfid oder dem Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat vor dem Glühen 5 Proc. Magnesia zusetzen.

Nachweisung von Cadmium neben Kupfer. Wird eine Kupferlösung mit Salzsäure angesäuert, durch Zinnchlorür entfärbt und dann mit Schwefelmilch gekocht, so fällt das Kupfer nach O. Orlowsky[1]) als Sulfür: $2CuCl_2 + 2SnCl_2 + S = 2SnCl_4 + Cu_2S$. Ver-

1) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1881 S. 554.

setzt man nun das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak, so geht nur Cadmium in Lösung, welches jetzt durch Schwefelammonium gefällt werden kann (vgl. 1881. 369).

Wismuth-, Antimon- und Arsenverbindungen.

Von den Prüfungen des officinellen Wismuthsubnitrates, welche die Pharmacopöe vorschreibt, wird vielfach diejenige durch Auskochen mit Essigsäure, Ausfällen dieser Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser und Verdunsten der nun Wismuth freien Flüssigkeit nicht ausgeführt. Die Probe erfordert ziemlich viel Schwefelwasserstoffwasser, das Verdunsten nimmt Zeit in Anspruch und in den meisten Fällen hat man schliesslich nur eine zu vernachlässigende Spur eines Rückstandes, welcher bisher als Kalk und Magnesia angesehen wurde. W. Lenz[1]) fand nun aber auf diese Weise einen mehrere Procent der Gesammtmenge betragenden Rückstand, welcher nur aus Kali bestand. Er erinnert daran, wie früher die Fabrikanten von officinellem Wismuthnitrat die Ausbeute durch vorsichtige Nachfällung mit Ammon zu vermehren suchten. Ammon verräth sich nun leicht, wenn es nicht sorgfältig ausgewaschen ist, und wahrscheinlich wendet man jetzt an Stelle desselben das erst bei umständlicherer Prüfung zu findende Kali an (vgl. J. 1881. 371).

Masset[2]) untersuchte mehrere Proben von Goldschwefel und zwar 3 aus dem Handel bezogene Proben (I bis III), eine nach Vorschrift der belgischen Pharmacopöe aus unreinem Schwefelantimon (IV), eine durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat mit verdünnter Salzsäure (V) und ein mit überschüssigem Antimontrisulfid hergestelltes Präparat (VI):

	I	II	III	IV	V	VI
Antimonpentasulfid . . .	48,60	18,30	37,23	25,20	63,10	37,23
Antimontrisulfid	19,50	7,40	13,87	10,10	28,50	34,29
Schwefel	25,50	17,10	33,60	63,00	4,30	21,30
Schwefelsaures Calcium . .	—	55,00	8,60	—	—	—
Wasser u. dergl.	6,40	2,20	6,70	1,70	4,10	7,18
Schwefelarsen	—	Spur	—	—	—	—

Zur Untersuchung von Brechweinstein auf Verunreinigung mit Chloriden soll man nach Klobb[3]) die siedende Lösung desselben mit überschüssigem Ammoniak versetzen, das Filtrat mit Salpetersäure ansäuern und dann salpetersaures Silber zufügen.

Zur Bestimmung und Scheidung von Antimon und Zinn. Antimonsäure und Antimonoxyd, bez. Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid lassen sich bekanntlich am leichtesten durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Jodkalium unterscheiden. Die Eigenschaft der ersteren, in salzsaurer Lösung für je 1 At. Antimon 2 At. Jod aus

1) Archiv d. Pharm. 220 S. 577.
2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1881 S. 321.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 65.

Jodkalium abzuscheiden, kann nach A. Weller[1]) zu einer quantitativen Bestimmung des Antimons benutzt werden. — Eine Lösung von Antimonpentachlorid wird z. B. mittels salzsäurehaltigen Wassers in das Kölbchen des bekannten Bunsen'schen Chlordestillationsapparats gebracht, ziemlich stark verdünnt und eine genügende Menge ganz reinen Jodkaliums zugefügt. Einen allzugrossen Ueberschuss von Jodkalium zuzusetzen vermeidet man zweckmässig, obgleich die Gegenwart selbst der 4fachen nothwendigen Menge die Genauigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt. Das ausgeschiedene Jod wird in verdünnte Jodkaliumlösung überdestillirt und nach dem völligen Erkalten mit Hülfe von sehr verdünnter Schwefligsäure und einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt in bekannter Weise titrirt.

Das Verfahren lässt sich vortheilhaft zur Bestimmung des Antimons in seinen Oxydationsstufen und in den Verbindungen derselben, z. B. in antimonsauren Salzen, sowie insbesondere zur Bestimmung von Antimonsäure neben Antimonoxyd anwenden, da letzteres aus Jodkalium kein Jod abscheidet.

Man wiegt zu diesem Zweck die betreffende Substanz in das Destillirkölbchen ab, setzt Jodkalium und Salzsäure zu und destillirt das ausgeschiedene Jod über.

Will man ein schwefelhaltiges Antimonerz, welches natürlich keine anderen aus Jodkalium Jod abscheidenden Stoffe enthalten darf, nach dieser Methode analysiren, so oxydirt man dasselbe, fällt die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum und bestimmt im Filtrat das Antimon auf die angegebene Weise. Zinnsäure, bez. Zinnchlorid wirkt in saurer Lösung auf Jodkalium nicht zersetzend ein. Dadurch wird es möglich, das Antimon neben Zinn, z. B. in Legirungen der beiden Metalle, nach obiger Methode leicht und genau quantitativ zu bestimmen. Die Menge des Zinns ergibt sich aus der Differenz. Da man bei Analysen Antimon und Zinn gewöhnlich in der Form ihrer Sulfide erhält, so würde man diese zunächst oxydiren und nach Abscheidung der Schwefelsäure das Antimon auf obige Weise bestimmen. Die Menge des Zinns würde sich aus dem gesammten bei der Analyse eingetretenen Verluste ergeben müssen, da es leider nicht möglich zu sein scheint, das Zinn gemeinsam mit dem Antimon als Persulfid zu wägen. Das Zinnsulfid hält mit der grössten Hartnäckigkeit Wasser zurück und verliert dieses erst bei einer Temperatur, bei welcher schon ein Theil des Schwefels zu entweichen beginnt. — Im Wesentlichen das gleiche Verfahren empfiehlt E. F. Herroun[2]).

Schweinfurter Grün in Verbrauchsgegenständen. E. Herbst[3]) fand in mehreren Papierhandlungen in Karlsruhe hellgrüne Lampenschirme, welche von Blecher u. Schneider in Paris bezogen waren, mit Schweinfurter Grün gefärbt. Die Gefahr bei Ver-

1) Liebig's Annal. 213 S. 364.
2) Chemic. News 45 S. 101.
3) Badisches Gewerbebl. 1882 S. 361.

wendung dieser Schirme liegt darin, dass dieselben am Tage Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und beim Erhitzen durch die Leuchtflamme am Abend Arsenwasserstoff entwickeln können (vgl. J. 1881. 372). — Die Dampf-Chokoladenfabrik von Wehner u. Fahr in Darmstadt bringt ihre Vanille-Chokolade Nr. 5 in hellgrünen, mit Schweinfurter Grün gefärbten Papierumschlägen in den Handel. Wenn man bedenkt, dass in dem Packsaal einer Chokoladefabrik 20 bis 30 Mädchen solche Arsenik haltigen Papiere aufnehmen, kniffen und um die Tafeln legen, so tritt durch die abgestäubte Farbe nicht allein eine Gefährdung der Gesundheit dieser Personen ein, sondern auch die auf dem gleichen Tisch wie die Umschläge liegenden Chokoladetafeln werden mit Schweinfurter Grün bestäubt. Andererseits bleibt an den Händen der Arbeiterinnen natürlich stets etwas Farbe von dem Papiere hängen, welche beim Berühren der Chokoladetafeln auf diese übertragen wird.

Verwendung giftiger Farben. Nach dem Entwurf, welcher dem Bundesrathe auf Grund des § 5 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 vorgelegt wurde, soll folgende Verordnung über die Verwendung giftiger Farben zur Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen erlassen werden: § 1. Giftige Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, nicht verwendet werden. Giftige Farben sind alle diejenigen Farbstoffe und Zubereitungen, welche Antimon, Arsenik, Baryum, Blei, Chrom, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Zink, Zinn, Gummigutt oder Pikrinsäure enthalten. Ausgenommen bleiben jedoch: Schwerspath, reines Chromoxyd, Zinnober. § 2. Die Aufbewahrung und Verpackung von zum Verkaufe bestimmten Nahrungs- und Genussmitteln in Umhüllungen, welche mit giftigen Farben gefärbt sind, sowie in Gefässen, welche unter Verwendung giftiger Farbe derart hergestellt sind, dass ein Uebergang des Giftstoffes in den Inhalt des Gefässes stattfinden kann, ist verboten. § 3. Die Verwendung der im § 1 verzeichneten giftigen Farben, mit Ausnahme von Zinkweiss und Chromgelb, in Firniss oder Oelfarbe zur Herstellung von Spielwaaren ist verboten. § 4. Die Verwendung Arsenik haltiger Farben zur Herstellung von Tapeten, ingleichen der mit Arsenik hergestellten Kupferfarben und der solche Farben enthaltenden Stoffe zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen ist verboten. § 5. Das gewerbmässige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungs- und Genussmitteln, welche den Vorschriften der §§ 1, 2 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, sowie von Spielwaaren, Tapeten und Bekleidungsgegenständen, welche den Vorschriften der §§ 3 und 4 zuwider hergestellt sind, ist verboten.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Zur Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft verwenden A. und L. Brin in Paris (*D. R. P. Nr. 15298) die Bildung und Zersetzung des Baryumsuperoxydes beim Er-

hitzen (vgl. J. 1877. 358). Die erforderliche atmosphärische Luft wird von dem Gebläse *A* (Fig. 89) durch Rohr *d* zunächst in den Behälter *B* geleitet, um mittels Kalilauge von Kohlensäure befreit zu werden, dann durch Rohr *f* in einen Sättigungsapparat *C*, welcher baumwollene, in Wasser eintauchende Dochte enthält. Der Wasserstand des Sättigungsapparates wird von einem darüber angebrachten Behälter *D* auf einer gleichbleibenden Höhe erhalten. Von hier aus wird die Luft durch Rohr *i*, welches mit einem Hygrometer *j* und einem selbstthätig wirkenden Hahn *k* versehen ist, in die Retorten *E* des Ofens *F* geführt. Sollte die Luft zu feucht sein, so kann sie durch Rohr *l* in einen mit Chlorcalcium o. dgl. gefüllten Behälter *G* zur theilweisen Entfeuchtung geführt werden, dann durch Rohr *m* und *i* in die Retorten. Eine zweite Rohrabzweigung *a* gestattet eine direkte Einführung der Luft aus dem Behälter *B* in die Retorten, wenn sie schon einen passenden Feuchtigkeitsgrad besitzt, so dass eine besondere Anfeuchtung überflüssig ist. Quer durch den Herd gehen Metallstangen *q* mit Verzahnung am äussersten Ende, welche mittels der Zahnrädchen *r* den Lufthahn *k* dreht und dadurch den Luftzutritt regelt. Das Rädchen ist ausserdem mit einem vorspringenden Zahn *c* versehen, welcher, sobald die höchste bei der Absorption zulässige Temperatur erreicht ist, das Pendel *s* ausschaltet, durch dessen Zurückschwingen dann der Schieber *u* den Luftzutritt zu dem Aschenfall für das Herdfeuer abstellt. Wenn die Temperatur fällt, kehrt der Hahn wieder zurück, schiebt das Pendel in seine alte Lage und stellt den früheren Luftzutritt zum Herdfeuer wieder her. Ein zweites Pyrometer *w* kommt bei einer etwas höheren Temperatur als das vorige in Thätigkeit, um den Luftzutritt zum Aschenfall während des Entweichens des Sauerstoffgases zu regeln. Eine kleine Controllampe *p* zeigt ferner durch ihre Flamme an, ob Stickstoff oder Sauerstoff aus den Retorten entweicht, ob somit der auf Dunkelrothglut erhitzte Baryt noch Sauerstoff aufnimmt. Ist derselbe in Superoxyd übergeführt, so wird die Temperatur gesteigert und der abgeschiedene Sauerstoff unter Erzeugung eines theilweisen Vacuums von 550 bis 700 Millim. abgesaugt. Das mit einem elektrischen Läutewerk verbundene Manometer *M* zeigt an, ob das Vacuum in den Retorten seinen zulässigen Höhepunkt erreicht hat. Zur selbstthätigen Regulirung der barometrischen Pumpe bewegt eine Uhr *n* mit Betriebsgewicht eine an ihrem Umfange mit Kerben versehene Scheibe *z*. In jedem der beiden Pumpencylinder *P* ist ein Schwimmer *S* angebracht, welcher mittels eines Hebels eine in der Hülse *v* liegende Drehaxe *b* bei seiner Aufwärts- und Abwärtsbewegung hin- und herdreht. Jede Drehaxe trägt an ihrem Ende eine Knagge, mittels welcher sie am Ende ihrer Drehbewegung mittels Stangen *h* einen Daumen aus einer der Kerben der Scheibe *z* ausrückt, wodurch nun das Uhrwerk in Thätigkeit kommt. Dasselbe verändert die Stellung der in den Röhren *t* sitzenden Hähne der Pumpe und ausserdem die Stellung der Hähne *e* der beiden Cylinder *P* jedesmal, wenn die Flüssigkeit in denselben ihren höchsten Stand erreicht, wo

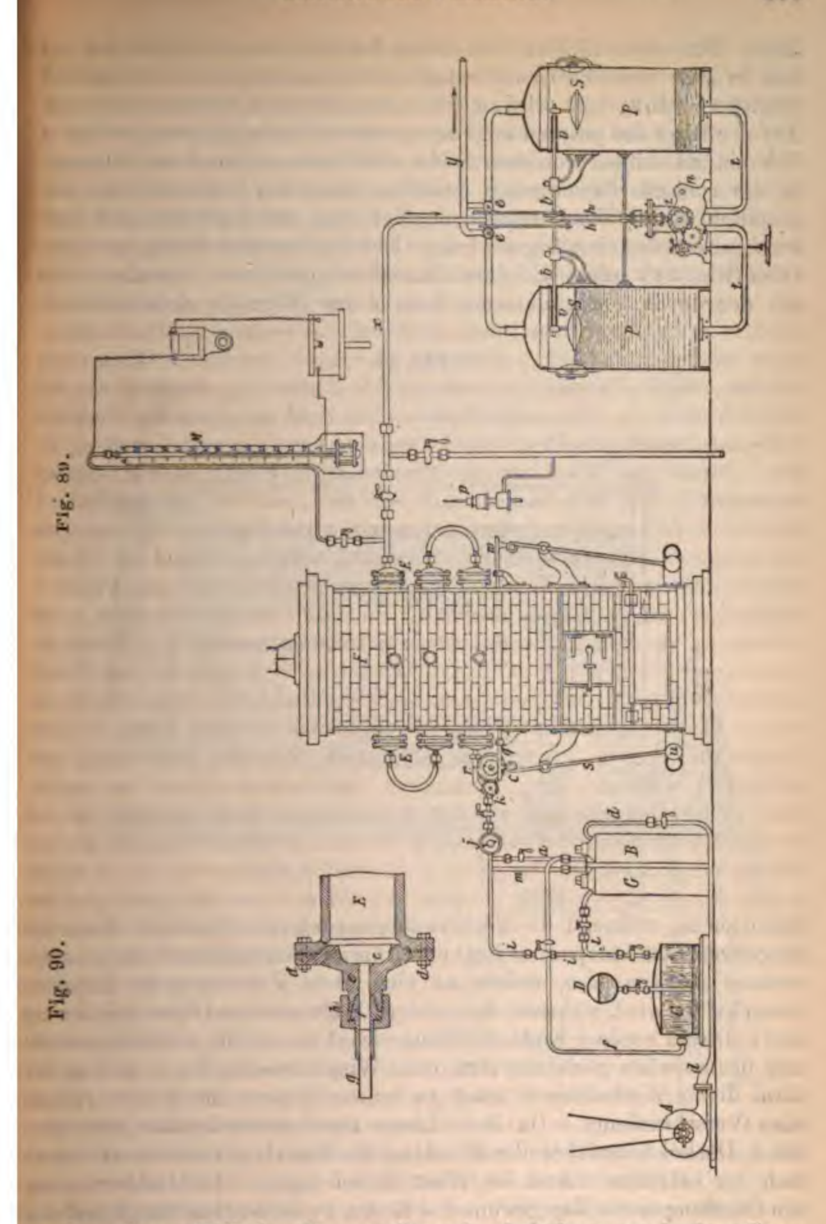


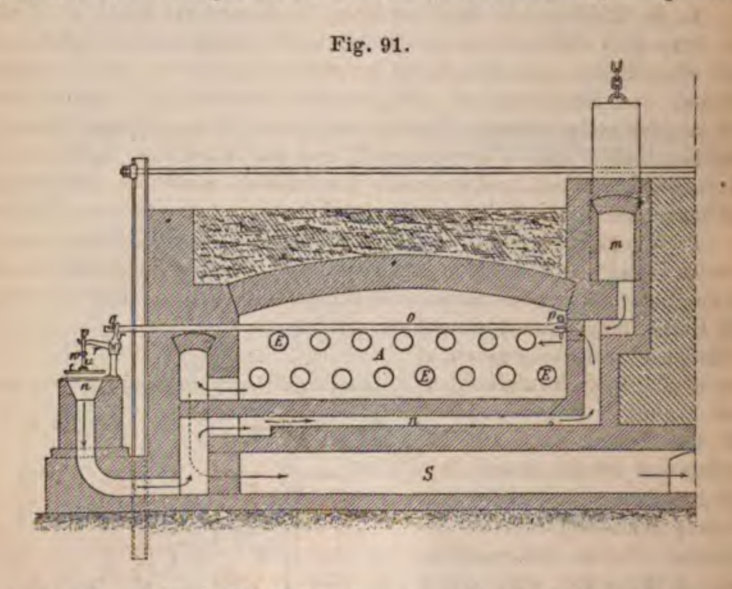
Fig. 89.

Fig. 90.

aus den einem Cylinder Sauerstoffgas durch Rohr y nach dem Gasometer gedrückt wird, während Sauerstoff aus den Retorten durch Rohr x in den anderen Cylinder einströmt. Das Uhrwerk steht dann wieder still, wenn der Daum[illegible] folgende Kerbe der Scheibe wieder ein-

fällt. Um einen dichten Verschluss der Retorten E zu erreichen, legt sich in eine conische Erweiterung des Retortenkopfes das Mundstück c (Fig. 90 S. 459) und wird mit der Retorte durch Bolzen d verbunden. Auf der Mitte des passend aus Bronze angefertigten Mundstückes befindet sich ein an seinem vorderen Ende mit Gewinde versehener Stutzen e. In die conische Erweiterung desselben passt der entsprechend conisch gestaltete Kopf f des Luftzuführungsrohres g, welcher durch eine Ueberwurfmutter h fest eingezogen wird. — Bei dem für Gasfeuerung bestimmten Ofen (Fig. 91) treten die durch Kanal m zugeführten brennbaren Gase mit der durch n eingelassenen Luft in den Ofenraum A, umspülen die

Fig. 91.



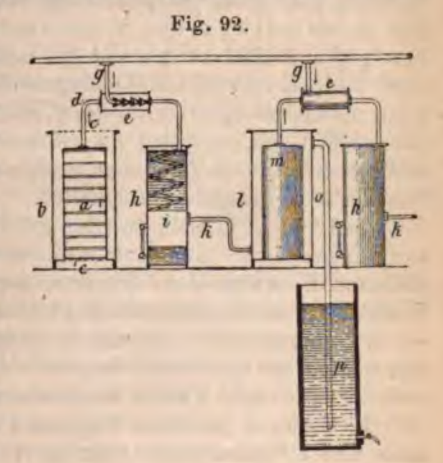
Retorten E, während die Verbrennungsgase durch S entweichen. Zur Regulirung der Temperatur liegt durch die ganze Länge des Verbrennungsraumes eine Stange o, welche an einer Oese p der inneren Ofenwand festgehalten wird, während das vordere Ende aus der Ofenwand hervortritt. Dieses vordere Ende der Stange trägt einen Stift g, hinter welchen sich der aufwärts gerichtete Arm eines Winkelhebels r legt. Der andere Arm dieses Winkelhebels trägt an seinem Ende v mittels einer durch eine Verschraubung w in ihrer Länge regulirbaren Aufhängestange u einen Deckel t, welcher die Mündung des Kanals n verschliesst, sobald sich der betreffende Arm des Winkelhebels senkt. Ueberschreitet nun die Ofentemperatur das gewünschte Maass, so dehnt sich Stange o derart aus, dass der Deckel n die Luftzufuhr absperrt, in Folge dessen die Ofentemperatur sinkt. Wird die Temperatur zu niedrig, so findet eine entsprechende Verkürzung der Stange o und ein Heben des Deckels t statt.

Nach einer weiteren Angabe [1]) soll der erforderliche Baryt durch Glühen von Schwerspath mit Kohle, Lösen in Salpetersäure und Glühen hergestellt werden; 100 Kilogrm. Baryt sollen danach 250 Franken kosten. Dieser Baryt soll selbst nach 400maliger Benutzung in der oben angegebenen Weise noch unverändert sein. Während $^1/_4$ jährigen Betriebes eines solchen Apparates gaben 100 Kilogrm. Baryt bei jeder Operation 4 Kubikm. Sauerstoff oder bei 10maliger Wiederholung der Oxydation und Reduction täglich 40 Kubikm. Bei der täglichen Leistung eines Apparates von 300 Kubikm. kostet 1 Kubikm. Sauerstoff 0,62, bei 1000 Kubikm. 0,22 Frank.

E. B. Reynolds in Cleveland, Nordamerika (Engl. P. 1881. Nr. 781) will dadurch Sauerstoff herstellen, dass er atmosphärische Luft über Kohle und mit Erdöl getränkte Faserstoffe leitet, welches Gemisch den Stickstoff der Luft zurückhalten soll, — eine Angabe, welche doch etwas unwahrscheinlich klingt. — Nach anderer Angabe [2]) absorbirt Kohle 9,25 Vol. Sauerstoff und nur 6,50 Vol. Stickstoff aus der atmosphärischen Luft und soll man mittels einfacher Handpumpe aus dieser Kohle ein 60 Proc. Sauerstoff haltiges Gas gewinnen können.

P. Margis in Paris (*D. R. P. Nr. 17981) will **Sauerstoff durch Dialyse der atmosphärischen Luft** herstellen, indem er die Luft wiederholt durch eine Kautschukmembran hindurchsaugt. Zur Herstellung derselben wird Taffet in eine Lösung getaucht aus 400 Th. Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther, 20 Th. Weingeist, 10 Th. Aether und 50 Th. Kautschuk. Ein aus dem so mit einer sehr dünnen Kautschukschicht bedeckten Taffet hergestellter Sack *a* (Fig. 92) wird durch ein inneres Gerippe von galvanisirtem Eisen gehalten und steckt in einer Trommel *b* von Eisenblech, deren Böden aus Drahtgewebe *c* bestehen, so dass die Luft frei den Sack umspülen kann. Die durch eine innere steife Spirale gehaltene Kautschukröhre *d* verbindet den Sack *a* mit dem Dampfstrahlgebläse *eg*. In Folge dieser Anordnung wird die äussere Luft durch den Taffet hindurchgesaugt. Da aber der Sauerstoff rascher durch die Kautschukschicht hindurchgeht als der Stickstoff, so wird die durchziehende Luft reicher an

Fig. 92.



1) Revue industr. 1881 S. 314.
2) Engineering Min. Journ. 1881 S. 432.

Sauerstoff als die atmosphärische Luft und enthält etwa 40 Proc. Sauerstoff und 60 Proc. Stickstoff. Der Dampf und die an Sauerstoff reichere Luft werden in den Kühlapparat *h* gedrückt, wo sich der Dampf in der Trommel *i* niederschlägt, während das gasförmige Gemenge durch ein oberes Knierohr *k* entweicht und in den zweiten Apparat *l* tritt. Derselbe besteht aus einer geschlossenen Trommel von Eisenblech, welche ebenfalls einen Taffetsack *m* enthält. Der hier zurückbleibende, nur wenig Sauerstoff enthaltende Stickstoff entweicht durch Rohr *o*, welches zur Druckregulirung in das Wassergefäss *p* taucht. Die mittels des Gebläses *e* durch den Sack *m* gesaugte Luft enthält bereits etwa 60 Proc. und nach nochmaliger gleicher Behandlung etwa 80 Proc. Sauerstoff. Wird dieses Gasgemenge abermals durch einen solchen Apparat gesaugt, so soll der Sauerstoffgehalt auf 95 Proc. steigen.

Ausser diesem Verfahren will N. A. Helouis in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 2080) atmosphärische Luft in eine Lösung von 20 Th. Glycerin in 100 Th. Wasser pressen; die Stickstoff reiche Luft lässt man entweichen, die gelöste, an Sauerstoff reichere Luft wird nun mittels Luftpumpe abgesaugt und in einen zweiten, mit demselben Gemisch gefüllten Behälter gepresst, aus welchem man bereits ein Gemisch von 75 Th. Sauerstoff und 25 Th. Stickstoff erhält. Das Glycerin soll die Löslichkeit des Sauerstoffes in Wasser erhöhen; eine ähnliche Wirkung soll auch phosphorsaures Natrium oder Alkohol haben. — Zur Herstellung von Wasserstoff will derselbe Wasserdampf über glühende Holzkohlen und das entstehende Gasgemisch aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure über auf Dunkelrothglut erhitzten Gyps leiten, welcher durch das Kohlenoxyd zu Schwefelcalcium reducirt werden soll, während das Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff durch Sodalösung gepresst wird, welche unter Bildung von Natriumbicarbonat Kohlensäure zurückhält.

C. Hessel in Kilburn (Engl. P. 1880. Nr. 3584) will ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen durch glühende Retorten treiben, in denen sich dieselben angeblich zu Wasserstoff und Kohlensäure umsetzen; letztere wird dann in bekannter Weise entfernt. — E. S. Samuell in Liverpool (Engl. P. 1881. Nr. 2213) dagegen will wieder zur Herstellung von Wasserstoff in einem Cupolofen über glühende Kohlen Wasserdampf leiten.

E. Egasse[1]) in Paris (Oesterr. P. v. 13. Aug. 1880) will in einem, kaum neu zu nennenden Apparate Wasserstoffgas aus Zink und Salzsäure herstellen.

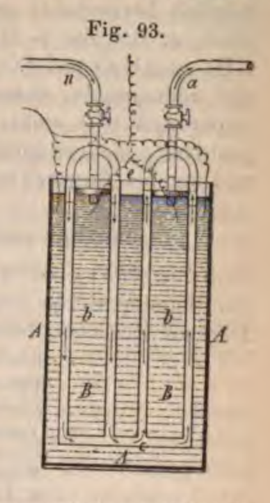
Zur Darstellung von Ozon verwendet E. Hagen in Ealing, Middlesex (*D. R. P. Nr. 18 723), ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Gefäss *A* (Fig. 93), in welches zwei cylindrische Gefässe *B* und in diesen wieder engere Behälter *b* hängen. Letztere sind ebenfalls mit angesäuertem Wasser gefüllt, in welches die eine Elektrode *e* einer

---

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *54.

lektricitätsquelle taucht, während die andere in das im Gefäss *A* be-ndliche Wasser reicht. Die ringförmigen Zwischenräume zwischen *B* nd *b* werden luftleer gemacht, dann wird von *n* aus durch diese und as sie verbindende Rohr *c* Sauerstoff unter hr geringem Druck geleitet, welcher angeb-ch rasch und 5 bis 10mal stärker ozonisirt, s bislang möglich war, durch Rohr *a* ent-eicht. — C. Arnold in New-York (*D. R. P. r. 15 678) will zu gleichem Zweck Phosphor-ücken unter eine poröse Glocke aus Steingut tzen (vgl. J. 1881. 304).

Fig. 93.



Die Verwendung des Wasser-toffsuperoxyds bespricht P. Ebell[1]) . 1881. 868). — Nach P. Bert und . Regnard[2]) hemmt Wasserstoffsuperoxyd fort jede durch organisirte Fermente bewirkte ährung. — A. Bechamp[3]) untersuchte die rsetzende Wirkung verschiedener organischer offe, namentlich der Mikrozymen auf das asserstoffsuperoxyd. — Pean und Baldy[4]) npfehlen die Verwendung des Wasser-offsuperoxydes in der Chirurgie, namentlich zur Behand-ng von Wunden.

Nach M. Traube[5]) wird Wasserstoffsuperoxyd nicht rch einen Oxydations-, sondern einen Reductionsprocess erzeugt. cht die Moleküle des Sauerstoffs werden zerlegt, sondern die des assers, dessen Anwesenheit bei jeder langsamen Verbrennung noth-ndig ist. Das Zink z. B., das für sich allein Wasser nicht zerlegt, rmag demselben Hydroxyd zu entziehen, wenn es durch eine zweite finität unterstützt wird, durch die Affinität der Sauerstoffmoleküle zum asserstoff des Wassers: $Zn + (OH.H)_2 + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$. s Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach die Verbindung von einem Sauer-ffmolekül mit 2 angelagerten Atomen Wasserstoff. Es ist darin nicht, e man annahm, ein Atom Sauerstoff schwächer, als das andere, sondern ide in gleicher Weise gebunden. Wasserstoffhyperoxyd ist eine leicht ydirbare Verbindung. Beim Zusammentreffen mit Oxydationsmitteln, e Uebermangansäure, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, unterchlorige ure u. s. w., wird es nicht, wie man bisher annahm, reducirt, sondern ydirt. Seine Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Sauerstoff ier leicht reducirbaren Stoffe und sein Sauerstoffmolekül wird frei.

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 621; vgl. Dingl. yt. Journ. 244 S. 246.
2) Compt. rend. 94 S. 1383.
3) Compt. rend. 94 S. 1601, 1653 und 1720.
4) Compt. rend. 95 S. 51.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2

Der frei werdende Sauerstoff stammt aus dem Wasserstoffhyperoxyd a
Das Wasserstoffhyperoxyd wirkt indess auch oxydirend, aber nich
dem es 1 Atom Sauerstoff abgibt, sondern indem es (was Verf. hier
träglich hervorhebt) gewöhnlich in zwei Hydroxylgruppen gesp
wird, z. B.: $Zn + H_2O_2 = Zn(HO)_2$; $H + H + H_2O_2 = 2($
$OH) = 2H_2O$ und $SO_2 + H_2O_2 = SO_2(HO)_2$. Es wirkt oxyd
auf reducirende, desoxydirend auf reducirbare Stoffe. Wasse
hyperoxyd tritt nicht, wie die Hyperoxyde der Schwermetalle
positiven, sondern immer nur am negativen Pol der galvanischen
und nur bei Anwesenheit von Sauerstoffgas auf.

Sonstige unorganisch chemische Präparate u. dgl.

Zur Herstellung von Vanadinsäure (vgl. S. 39) s
ein Bleimineral von Leadville geeignet zu sein, welches nach W. I
folgende Zusammensetzung hat:

Kieselsäure	36,86
Bleioxyd	38,51
Zinkoxyd	9,07
Vanadinsäure	9,14
Eisenoxyd	2,59
Wasser	2,41
Kohlensäure	0,48
	99,06

Ueber die im Samarskit vorkommenden Erdmet
H. E. Roscoe[2]) zeigt, dass ein Gemisch der Formate von Terl
und Yttrium sich wie das angebliche ameisensaure Philippium
Delafontaine (vgl. J. 1879. 10) verhält, dass somit das El
Philippium nicht besteht.

Die Herstellung von Cäsium gelingt nach Lettenb
leicht durch Elektrolyse von Cyancäsium (vgl. S. 122). Das
weisse Metall hat ein spec. Gew. von 1,88, es schmilzt bei 25° un
zündet sich an der Luft.

Selen. Der Siedepunkt des Selens liegt nach L. Tro
bei 664 bis 666°; Verf. empfiehlt dasselbe für Dampfdichtebestimmu

Zur Gewinnung von Selen wird nach Billaudot
30 Proc. Selen enthaltende Selenbleierz Zorgit von La Plata fe
pulvert mit einem Gemisch aus 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Sal
säure behandelt. Die erhaltene Lösung wird zur Vertreibung der
schüssigen Säure verdunstet, mit Wasser aufgenommen, das ung
Chlorblei ausgewaschen, in die namentlich Kupferchlorid und Se
säure enthaltende Lösung aber Schwefligsäure eingeleitet. Das
schiedene, kastanienbraune Selen wird gewaschen, mit reiner Sal

1) Engineering Mining Journ. 33 S. 236.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 1274.
3) Journ. Franklin Inst. 1882 S. 314.
4) Compt. rend. 94 S. 1508.
5) Chemic. News 46 S. 60.

behandelt, um die letzten Reste Blei zu entfernen, wieder mit Wasser gewaschen und dann geschmolzen.

Nach P. Kienlen[1]) sammelt sich das Selen, welches beim Rösten der Pyrite als Selenigsäure entweicht, in der Säure des Gloverthurmes, welche nicht selten davon blutroth gefärbt ist und im Liter selbst 34 Milligrm. Selen enthält, welches beim Verdünnen mit Wasser ausgeschieden wird. Wird diese Säure zur Herstellung von Salzsäure verwendet, so geht das Selen mit den ersten Salzsäuredämpfen über, bleibt in der Salzsäure theils gelöst, theils sammelt es sich mit theerigen Stoffen aus den Dichtungen der Apparate gemischt als Schlamm an, welcher 40 bis 50 Proc. Selen enthält. Zur Gewinnung dieses Selens wird der Schlamm in Wasser vertheilt und so lange Chlor eingeleitet, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird mit Salzsäure gekocht und das Selen durch Zusatz von Natriumdisulfit gefällt (vgl. J. 1881. 168).

H. E. Roscoe[2]) hat durch Verbrennen von Diamanten das Atomgewicht des Kohlenstoffes zu 11,97 gefunden, wenn Wasserstoff = 1, zu 12,002, wenn Sauerstoff = 16 gesetzt wird.

Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser unter hohem Druck. Nach Versuchen von S. Wroblewski[3]) wächst bei der Lösung der Kohlensäure im Wasser der Sättigungscoefficient bei gleicher Temperatur weniger schnell als der Druck, während er bei gleichem Druck mit abnehmender Temperatur zunimmt, wie folgende Tabelle zeigt:

Druck	Sättigungscoefficient	
1 At.	bei 0° = 1,797,	bei 12,43° = 1,086
5	8,65	5,15
10	16,03	9,65
15	21,95	13,63
20	26,65	17,11

Apparate für Laboratorien und chemische Fabriken.

Extractionsapparate. E. Thorn in Hamburg (D. R. P. Nr. 18850) hat seinen Extractionsapparat[4]) jetzt dahin geändert, dass die Erwärmung des Gefässes *A* (Fig. 94 S. 466) ununterbrochen stattfinden kann. Zu diesem Zweck sind die Condensationskugeln des früheren Apparates durch oben geschlossene Rohre *x* ersetzt, welche im Boden des Gefässes *C* luftdicht eingefügt sind. Die verdampfte Extractionsflüssigkeit verdichtet sich in diesen durch Wasser gekühlten Rohren und fällt in Tropfen auf die im Trichter *B* enthaltenen Stoffe zurück, bis sie schliesslich nach Oeffnen des Rohres *c* abdestillirt wird (vgl. J. 1880. 844).

Der Extractionsapparat zur procentischen Saftbestimmung der Zuckerrübe von Masojidek[5]) besteht aus dem

1) Bullet. de la Soc. chim. 37 S. 440.
2) Compt. rend. 94 S. 1180.
3) Compt. rend. 94 S. 1355; Annal. der Physik 17 S. 103.
4) Dingl. polyt. Journ. 243 S. *248.
5) Zeitschrift f. Rübenzucker in Böhmen 6 S. 51.

mittels Kautschuckringes auf die Kochflasche gesetzten Heizmantel P (Fig. 94 a), in welchem, durch angeschmolzene Glastropfen in gleichmässiger Entfernung gehalten, der Ausflusscylinder D steht. Dieser ist unten durch eine Kautschuckplatte verschlossen, in welche ein Rohr t verschiebbar eingesetzt ist. Ueber dieses ist ein oben zugeschmolzenes Rohr geschoben, welches unten mit einem Siebe s verbunden ist. Das Rohr im Stopfen auf dem Behälter ist in bekannter Weise mit einem Kühler verbunden (vgl. J. 1880. 607).

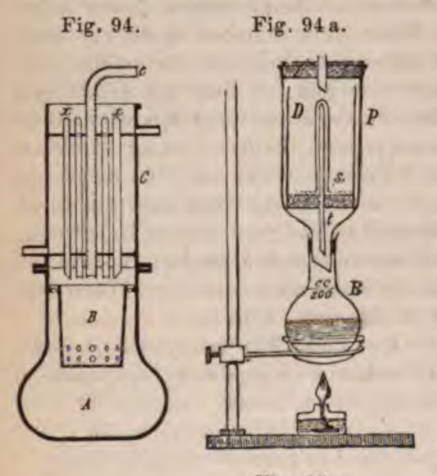
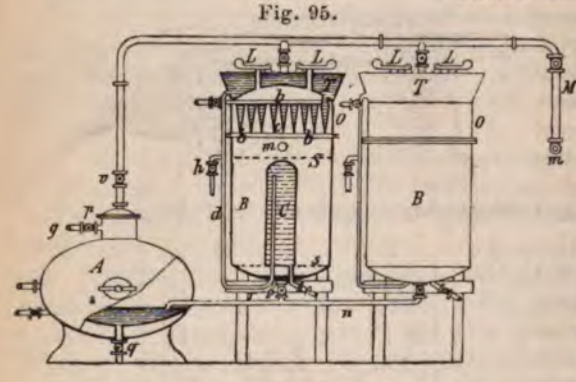


Fig. 94. Fig. 94 a.

Der Apparat zum Ausziehen von Farbhölzern, Gerbstoffen o. dergl. von J. Schorm in Wien (Oesterr. P. v. 10. Nov. 1881) besteht aus einem geschlossenen Kessel A (Fig. 95) mit Mannloch z und einer Anzahl damit verbundener Extractionsgefässe B mit Sicherheitsventilen L. In dem oberen Theil O sind Kühlvorrichtungen angebracht, welche aus zwei durchlöcherten Platten b bestehen, deren über einander liegende Oeffnungen durch conische Düsen c mit einander verbunden sind. Die zu extrahirenden Stoffe bringt man zwischen die beiden Siebe S, setzt die Haube O auf die Gefässe B und füllt den Trichteraufsatz T durch das mit Hahn h versehene Rohr d mit Wasser, welches die Düsen c kühlt. Hierauf erhitzt man durch Einleiten von Dampf in den Doppelboden des Kessels A die in denselben eingefüllte Extractionsflüssigkeit, z. B. Spiritus. Die Dämpfe steigen durch die Rohrleitung M auf, treten bei m in den Extractionsapparat, werden in den Düsen c der Haube O verdichtet und tropfen durch das Sieb S auf die zu extrahirenden Stoffe. Der herabfliessende Spiritus wird durch das kalte Wasser im Gefäss C noch weiter gekühlt, sammelt sich unter dem Siebe s und fliesst durch Rohr n wieder zum Kessel A zurück. Die Extracte, Gerbstoffe o. dgl. bleiben im

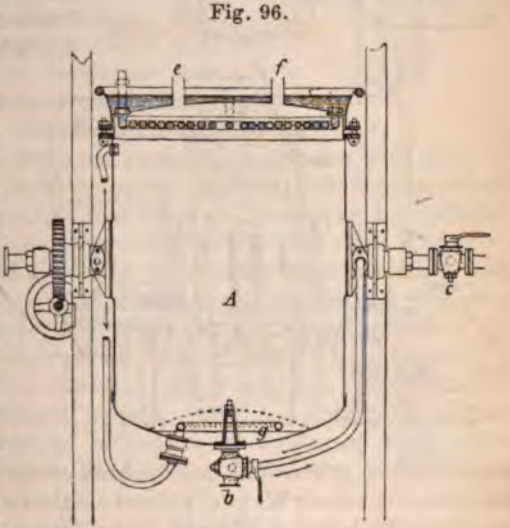
Fig. 95.



zurück, der Spiritus verdampft von neuem und durchzieht noch-
uf die beschriebene Weise die zu extrahirenden Stoffe. Dieser
ıg wird so lange fortgesetzt, bis die durch das Rohr *r* entnommene
anzeigt, dass der Spiritus keine Extracte, Gerbstoffe o. dgl. mehr
Man arbeitet auf die angegebene Weise stets mit mehreren
tionsgefässen *B* und leitet die Spiritusdämpfe mittels in der Rohr-
M passend angebrachter Hähne nach Belieben in die einzelnen
e. Während ein Gefäss *B* entleert und ein anderes gefüllt wird,
n die noch übrigen Gefässe stets fort, so dass die Arbeit erst
nterbrochen wird, wenn die Extracte aus dem Kessel entleert
sollen. Man schliesst dann Hahn *v* der Rohrleitung *M*, öffnet
p und lässt den Dampf durch Rohr *g* entweichen. Ist so die ge-
te Concentration der Extracte erreicht, so lässt man sie durch
abfliessen. — Bei warmer Extraction von Farbhölzern, Holzrinden,
ern o. dgl. wird in das Gefäss *C*, dessen Wände dann durchlöchert sind
ch Rohr *M* in die Haube *O* Dampf eingeleitet, welcher die betreffen-
offe durchzieht, sich verdichtet und unter dem Siebe *s* sammelt.

. Hänig in Dresden und O. Reinhard in Loschwitz (D. R. P.
922) verwenden zwei mit einander verbundene Apparate *A*
96), welche mit
ähnen, sowie mit
und Sicherheits-
n *e* und *f* versehen
Man füllt die Appa-
t dem auszuziehen-
terial, lässt durch
eiwegehähne *c* und
verhältnissmässig
Menge heisses
in den Apparat
treten und führt
Ventil *a* und das
cherte Schlangen-
dem Apparate
zu. Die sich
kelnden Dämpfe
ringen das darüber
e Material, wer-
n Rückflusskühler
tet und tropfen

Fig. 96.



das Material zurück, wobei die oberen Schichten desselben aus-
werden. Um die Auslaugung derselben zu beschleunigen,
an noch etwas direkten Dampf in diese treten lassen, welcher
ls am Rückflusskühler condensirt wird. Hat man auf diese Weise
der zwei starke Absude gewonnen, welche durch die Dreiwege-
b und *c* mittels Dampfdruck nach einem andern Behälter bef

werden, so werden die später erhaltenen dünneren Lösungen mittels Dampfdruck durch die Dreiwegehähne *b* und *c* nach dem zweiten Apparat befördert, wo sie zur Extraction von frischem Material dienen. Der erste Apparat wird nun entleert und frisch gefüllt; hierauf dient der andere als erster und *A* als zweiter Apparat und so fort (vgl. J. 1880. 749).

Der Extractionsapparat von Rostock u. Comp. in Leipzig (D. R. P. Nr. 17 101) besteht aus einem länglichen, an beiden Enden zugespitzten Cylinder *A* (Fig. 97), welcher mittels der Achse *B* gedreht werden kann und mit Manometer *D*, Sicherheitsventil und Ablasshahn *J* versehen ist. Die mit der Hohlachse *B* in Verbindung stehende Dampfschlange *C* hat den Zweck, die Extractionsflüssigkeit anzuwärmen. Die das Mannloch *F* verschliessende Klappe enthält einen Siebboden *N* und lässt sich zur vollständigen Entleerung des Cylinders leicht öffnen. Die Extractionsflüssigkeit wird durch Hahn *G* in den Apparat gelassen, durch Hahn *Z* kann die Flüssigkeit über dem Extractionsmaterial abgelassen werden. — Weniger handlich erscheint der Extractionsapparat von E. B. Hart in Belfást (*D. R. P. Nr. 19 185).

Filter. Die Filtrirvorrichtung von K. Trobach in Berlin (D. R. P. Nr. 15 745) besteht aus einem gewöhnlichen Trichter *a* (Fig. 98), in welchem mittels der federnden Klemme *e* ein siebartig

Fig. 97.

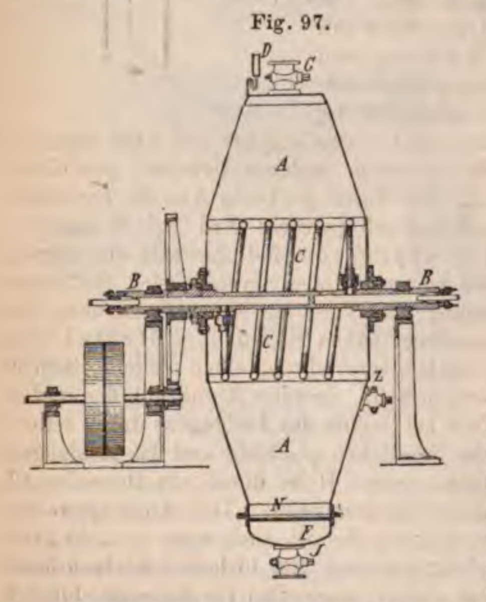


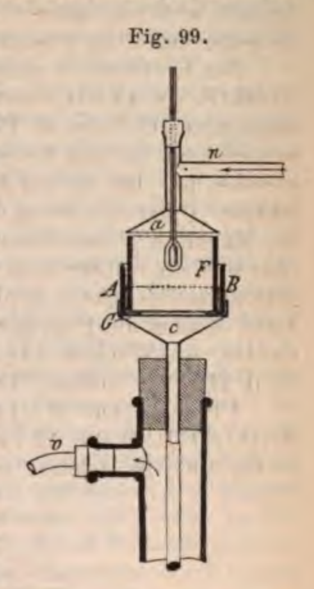
Fig. 98.



durchlöcherter Einsatz befestigt ist, während die Spitze bei *b* eine Siebkapsel trägt. Der Zwischenraum zwischen *c*, *a* und *b* ist mit Asbestwolle ausgefüllt. — Die von D. Monnier in Paris (D. R. P. Nr. 16 285) besteht aus dem Cylinder *AB* (Fig. 99), auf dessen aus Drahtnetz hergestellten Boden *c* eine Papierscheibe gelegt wird, welche durch den offenen, mit dem unteren Rande auf der Platte *G* ruhenden Cylinder *F* festgehalten wird. Beim Aussaugen der Luft aus der Filtrirflasche durch

Rohr v geht die Filtration rasch vor sich und der Niederschlag breitet sich in gleichförmiger Schicht auf dem Filter aus. Um denselben zu trocknen, setzt man auf den Apparat den Deckel a mit Thermometer und lässt durch Rohr n Luft eintreten, welche durch eine unter n befindliche Flamme erwärmt wird.

Fig. 99.



Conserviren der Filtertücher. Nach F. Schraube in Halberstadt (D. R. P. Nr. 14 843) conservirt Indigo die Pflanzenfasern und soll daher das zur Herstellung der Filtertücher bestimmte Garn damit gefärbt werden, um diese dadurch weniger empfindlich gegen den schädlichen Einfluss von Laugen und Säuren zu machen.

Filtrirapparat von P. Casamajor und Ch. H. Senff in Newyork (*D. R. P. Nr. 14 937). Auf einem durchlöcherten Cylinder, welcher sich in dem die zu filtrirende Flüssigkeit enthaltenden Behälter dreht, ist das Filtertuch aufgewickelt. Beim Gebrauch wird dies abgewickelt. Die filtrirende Flüssigkeit kommt so immer mit reinen Lagen Filtertuch in Berührung und fliesst durch die mit einer Saugepumpe verbundene hohle Axe ab. Das abgewickelte, zu reinigende Tuch geht durch ein Presswalzenpaar und wird dann auf einen durchlöcherten Cylinder in einem anderen Behälter gewickelt. Hier wird es dadurch gereinigt, dass durch die hohle Axe des Cylinders Wasser durch diesen und das Filtertuch gedrückt wird (vgl. Wasser).

Auf dem Gebiete der Filterpressen sind innerhalb der letzten Jahre wesentliche Fortschritte zu verzeichnen, welche sich theilweise auf Vereinfachung der Bedienung, theilweise auf Vervollkommnung der Auslaugung beziehen. Neuerdings haben Schütz u. Hertel[1]) in Wurzen in Verbesserung der Auslaugevorrichtung einen weiteren Schritt vorwärts gethan, welcher darin besteht, dass die Abführung der in den Cannelirungen befindlichen Luft bei Beginn des Auslaugens durch selbstthätig wirkende, sehr einfache Ventilchen geschieht und das Auslaugen unter einem Gegendruck erfolgt, dessen Höhe durch ein Drosselventil besonderer Construktion regulirt werden kann. Das Auslaugewasser wird dadurch gezwungen, den Kuchen überall, auch wenn er nicht ganz homogen sein sollte, zu durchdringen und alle löslichen Bestandtheile vollkommen zu entfernen. Eine andere, namentlich für Massenproduktion wichtige Neuerung ist der Bau von Filterpressen von ungewöhnlich grosser Leistungsfähigkeit; so werden Filterpressen mit Platten von

---

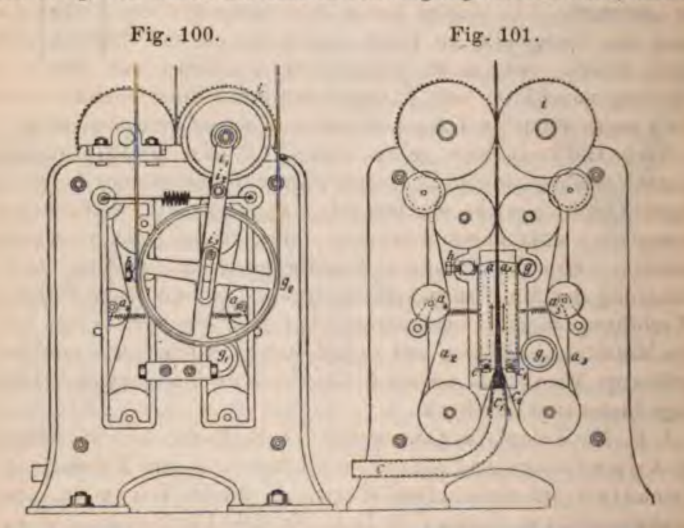
1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 190.

1200 Millim. im Quadrat mit centralem Schraubenspindelverschluss gebaut, deren Maximalleistung 45 000 Kilogrm. Kuchenmasse im Tag beträgt. Diese Pressen sind bei gleicher Filterfläche in der Anschaffung billiger als die kleinen Pressen und bieten ausserdem den Vortheil geringeren Raumerfordernisses und verhältnissmässig leichterer Bedienung.

C. Temmel in Lyszkowice, Russland (*D. R. P. Nr. 17 184), schlägt als Ersatz der in den Filterpressen gebräuchlichen Leinen-, Hanf-, Jute- oder Baumwollfilter Metalldrahtfilter vor, welche in folgender Weise hergestellt werden: Ein passendes Stück feines Metalldrahtgewebe wird auf einer Richtplatte ausgebreitet und mit einem Flachhammer in der Richtung des Einschusses derart gehämmert, dass ein Schlag dicht an den anderen kommt. Hierauf wird das Hämmern in der Richtung der Kette in derselben Weise vorgenommen und dann das Gewebe durch Walzen gestreckt und je nach Bedarf wieder nach beiden Richtungen gehämmert, bis die erforderliche Dichtigkeit erreicht ist. — J. Cizek (D. R. P. Nr. 16 405 u. 17 073) empfiehlt Filtereinlagen aus Gewebe von Drahtfäden mit Faserstoffen.

Die Filterpresse von G. Hövelmann in Barmen (D. R. P. Nr. 17 288) bewirkt das Auspressen breiartiger Massen zwischen zwei an ihren unteren Enden um Achsen c, c_1 (Fig. 100 u. 101) drehbaren Platten a, a_1, von denen die eine in Schwingung versetzt wird, und zwar

Fig. 100. Fig. 101.



geschieht die Verengung des Pressraumes und demzufolge die Pressung mittels des Excenters g, während die Rückführung das an der Platte a_1 befindliche Gewicht g_1 veranlasst. Die Zu- und Abführung des Pressgutes, sowie die Filtration besorgen hierbei die beiden endlosen, über Rollen geführten Metalltücher a_2 und a_3, welche durch die Gewichtsrollen a_4 und a_5 in Spannung erhalten werden. Damit die ausgepresste

ssigkeit bequem abfliessen kann, befinden sich in den Pressplatten
fen, die von unten nach oben verlaufen. Für die horizontale Auf-
llung der ganzen Presse würden an Stelle der Riefen Durchbohrungen
den unteren Platten zu treten haben. Aus der ganzen Wirkung der
esse geht hervor, dass man als Pressprodukt einen endlosen, platten-
migen Kuchen erhält, dessen Dicke von der Stellung der Platte *a*
hängig ist. Man kann dieselbe mit Hilfe der Stellschraube *h* ver-
dern und dadurch die Austrittsöffnung zwischen den Platten verengen
d erweitern. Ebenso lässt sich die Eintrittsöffnung durch einen kleinen
echanismus um ein geringes verändern. Der Eintritt des Pressgutes
bst geschieht aus einem Behälter durch den Kanal *C*, welcher kurz
den Platten a, a_1 beiderseitig sich mit Gummiplatten C_1 und C_2
ht an die letzteren anlegt. Der nach jedesmaligem Rückgange der
wingenden Platte zu erfolgende Schub des Pressstoffes geschieht
rch ruckweise Bewegung der Metalltücher, indem das auf der Achse
Walze *i* sitzende Schaltrad durch die Kurbelschleife i_1 mit der
inke i_2 und durch den mit der Riemenscheibe g_2 verbundenen Kurbel-
t i_3 geschaltet wird. — Die beschriebene Presse eignet sich [1]) im
gemeinen zum Entwässern von breiartigen Massen, schwerlich jedoch
wie es die Patentschrift angibt — zur Herstellung von dickem Papier,
n Papierstoff dürfte wohl diese ruckweise Pressung und Beförderung
cht vertragen. Es dürfte ferner zweckmässiger sein, wenn die Be-
gung der Pressplatte zu einer zwangläufigen und dadurch sicheren
macht würde, was unter Weglassung des Gewichtes durch starre
rbindung von Platte und Excenterring unter Zuhilfenahme einer auf
elle *g* aufzusetzenden Excenterscheibe leicht zu erreichen wäre.

Nach Hövelmann selbst (*D. R. P. Nr. 20037) genügt das
nannte Verfahren, wenn die Entwässerung des Stoffes nur bis zu einem
ringen Grade bewirkt werden soll, so lange die Metalltücher die
essung noch auszuhalten vermögen, ohne in die Kanäle eingedrückt
werden. Soll die Pressung derartig gesteigert werden, dass eine
eformirung der Metalltücher eintreten würde, dann ist es nothwendig,
r Verhütung dieses Uebelstandes über jede Pressplatte ein fein ge-
chtes Metallblech zu legen und zu befestigen, welches dem nun darüber
ngeführten Metalltuch während des Pressens hinreichend Fläche zur
nflage bietet (vgl. Zucker).

J. F. N. Macay in Charopoto (*D. R. P. Nr. 17086) beschreibt
nen Apparat zum Filtriren, Lösen und zur Behandlung von
ineralien auf chemischem Wege, — die H. Thomas'sche Ma-
hinenbauanstalt in Berlin (*D. R. P. Nr. 19114) Neuerungen an hy-
aulischen Walzenpressen (vgl. Oel).

Schleudern vgl. Stärke, Zucker, Milch.

Das Druckgefäss (Montejus) von A. L. G. Dehne in Halle
. R. P. Nr. 16428) besteht in einem mit luftdic[illegible] Deckel ver-

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *112.

schliessbaren Gefäss *A* (Fig. 102 und 103), in dessen oberem Rand an geeigneter Stelle mehrere Hähne oder Ventile *abc* befesigt sind; das äussere Gefäss *A* ist bestimmt, ein oder mehrere Gefässe *B C D* aus beliebigem Material, Form oder Grösse aufzunehmen, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt werden können. In jedes dieser Einsatzgefässe taucht fast bis zum Boden ein Rohr oder Schlauch *efg*, das mit je einem der Hähne oder Ventile *abc* verbunden ist. Ausserdem ist an dem äusseren Gefäss *A* an geeigneter, tiefer Stelle ein Hahn *d* angebracht; das äussere Gefäss wird in freiem Raum und die Einsatzgefässe mit geeigneter Flüssigkeit theilweise gefüllt, welche also durch den Hahn *d* entnommen werden kann. Wird nun durch den Hahn *h* comprimirte Luft, Dampf oder ein comprimirtes Gas eingeleitet, so wird in dem Gefäss *A* ein Druck erzeugt, mit dem je nach Oeffnung der Hähne *abcd* die Flüssigkeit aus einem oder mehreren Einsatzgefässen einzeln oder zusammen dem Montejus entnommen werden kann.

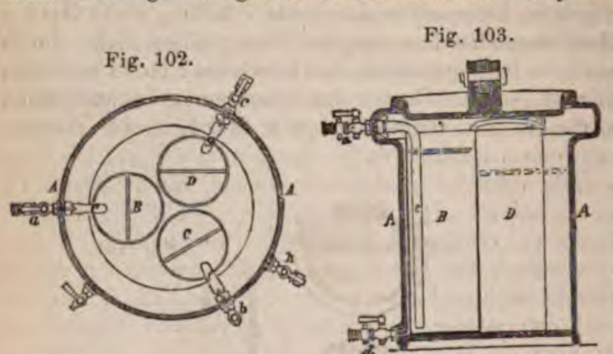


Fig. 102. Fig. 103.

Um an **Dampfkochapparaten** die Gefässe dampfdicht einsetzen zu können, verwendet E. A. **Lentz** in Berlin (D. R. P. Nr. 19038) einen Keilverschluss. Der kastenförmige, kupferne Dampfkessel *A* (Fig. 104) ist oben durch eine schmiedeiserne Flasche *b* an die bronzene Deckplatte *c* geschraubt, welche zur Aufnahme der Gefässe *d* mit kreisförmigen, durch einen Wulst *e* verstärkten Oeffnungen versehen ist. Die Gefässe haben je einen Ring mit horizontaler Dichtungsfläche *f* und einen konischen Ansatz, mit welchen sie in den Wulst *e* eingeschliffen sind. Die Gefässe ragen nicht direkt in den Dampfraum hinein, sondern jede Oeffnung ist mit einer an der Deckplatte dicht befestigten Hülse *h* versehen, in welche der Dampf erst beim Gebrauch der einzelnen Gefässe durch kleine Ventile *i* eingelassen und regulirt wird. Um nun die Kochgefässe einem beliebigen, der Construktion des Apparates angemessenen Dampfdruck aussetzen und während des Kochens den gespannten Dampf auch an anderen Stellen verwenden zu können, sind in die Wandung der Oeffnungen der Platte *c* in regelmässigen Abständen zwei oder mehrere gleichartige, schraubenförmige Rinnen *n* mit Eingängen eingefräst. Diesen Rinnen entsprechend befinden sich am conischen Theile eines jeden Gefässes 4 Millim. lange cylindrische Stifte, welche beim Einsetzen des Gefässes in die Rinnen *n* fassen und bei einer kurzen seitlichen [illegible] des Gefässes durch ihr Gleiten auf den oberen Keilflächen der

Rinnen ein gleichmässiges, sicheres Anziehen der Dichtungsfläche *f* bewirken. Man kann somit in jedem einzelnen Gefäss mit gespanntem Dampf kochen und diesen selbst nach dem Abdampfgefäss *k* oder nach dem Trockenschrank leiten.

Ein Wasserbad mit gleichbleibendem Wasserstand wird nach F. Schimmel[1]) erhalten durch das 7 Millim. weite Rohr *a* (Fig. 105), da sobald durch Verdampfung der Wasserspiegel sinkt, durch das runde Loch bei *b*, welches gerade so weit ist wie das Rohr, Luft in die Vorrathsflasche *A* tritt, so dass Wasser aus dieser am gebogenen Ende von *a* in's Bad einfliesst. Der Zufluss dauert so lange, bis der Wasser-

Fig. 104.

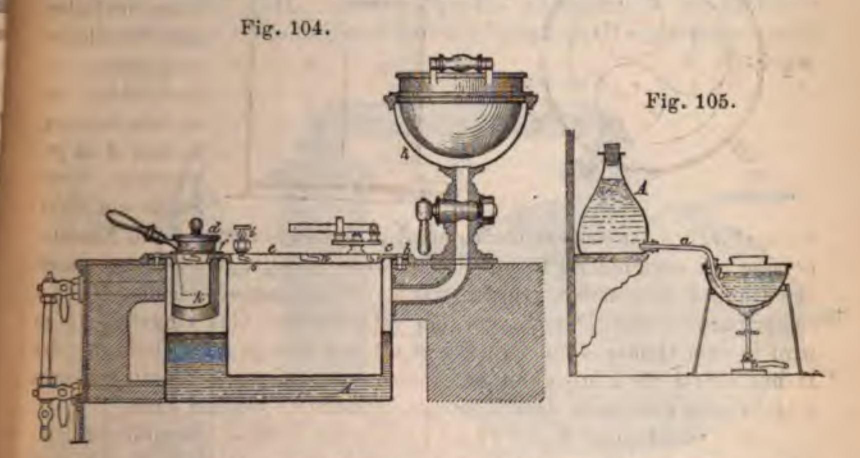


Fig. 105.

stand constant ist, und geschieht in solch geringen Zwischenräumen, dass bei üblicher Flammengrösse das Wasser im Bade nicht aus dem Kochen kommt.

Die Vacuumpfanne für ununterbrochenen Betrieb von C. Wahl in Chicago (D. R. P. Nr. 17 729) ist mit einem Condensator *F* (Fig. 106 S. 474) verbunden und enthält zwischen der oberen und unteren Hälfte der Schale eingesetzt die eigentliche Abdampfpfanne *A*. Dieser spiralförmige Kanal *A* wird theils durch den Dampfraum zwischen der Pfanne und der unteren Schale mit der Dampfeinleitung *e* und der Ableitung *f* geheizt, theils durch eine Heizröhre, welche in dem spiralförmigen Kanal der Pfanne liegt, mit den Dampfleitungen *c d*. Die zu concentrirende Flüssigkeit wird durch das Ventil *b* eingesaugt, da der Druck in der Pfanne geringer als der der Atmosphäre ist. Sie fliesst dann durch den spiralförmigen Kanal herab, wobei sie durch die Spiralheizröhre und den unteren Dampfmantel erwärmt wird und bei ihrer fliessenden Bewegung einen grossen Theil des in ihr enthaltenen Wassers oder sonstigen Lösungsmittels abgibt. Aus dem unteren Theil der Pfanne

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 150.

fällt die concentrirte Flüssigkeit in den Behälter G nach unten durch das Fallrohr g, welch letzteres lang genug sein muss, damit die in ihr enthaltene Flüssigkeit dem atmosphärischen Luftdruck gegenüber dem geringeren Druck in der Pfanne das Gleichgewicht hält. — Der Apparat soll sich bewähren[1]) (vgl. Zucker).

Durch die Abdampfapparate von Ch. G. Till in Brooklyn (D. R. P. Nr. 16 503) soll die zu verdickende Flüssigkeit während des Einkochens verschiedenen Hitzgraden ausgesetzt werden. Zu diesem Zwecke ist die Rohrleitung A (Fig. 107), in der die zu verdickende Flüssigkeit cirkulirt, theilweise mit Mänteln B umgeben, in welchen verschiedene Wärmegrade erzeugt werden. Die Wärme wird den Mänteln durch ein Hauptdampfrohr und Zweigrohre C^1 zugeführt und die

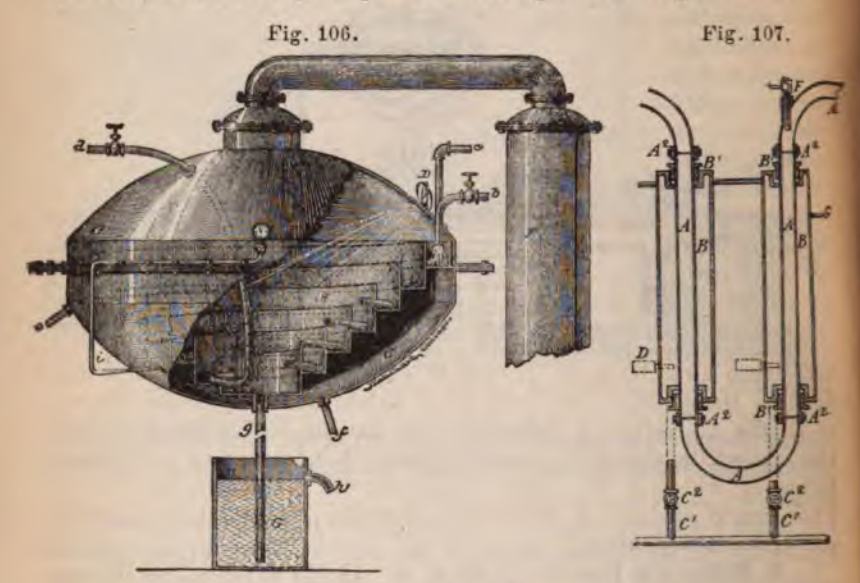


Fig. 106. Fig. 107.

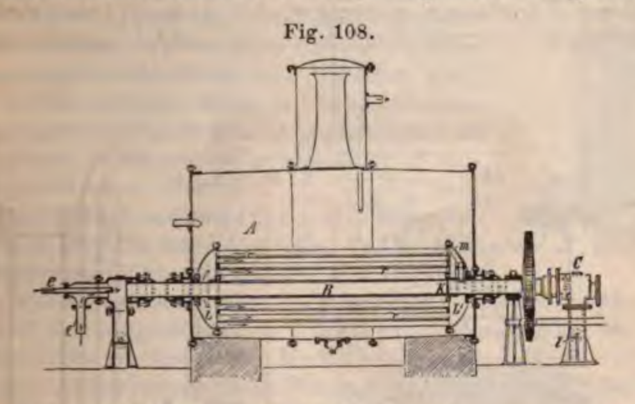
Menge des zugeführten Dampfes durch Hähne C^2 regulirt. Die die Flüssigkeit oder den zu verdickenden Saft enthaltende Leitung besteht aus parallelen, geraden Rohrstücken, verbunden durch Bogenstücke; die mit Manometer D versehenen Dampfmäntel umgeben die geraden Rohrstücke, während die Bogenstücke behufs leichterer Reinigung der geraden Rohrstücke frei bleiben. Ist es nothwendig einen grösseren Theil der Saftleitung auf demselben Wärmegrad zu halten, so werden auch die Verbindungsstücke mit abnehmbaren Mänteln versehen, die mit Muttern A^2 an den Rohren A befestigt werden. Um Dampf oder Luft in die Rohrleitung einströmen lassen zu können, zum Zweck, die Bewegung des Saftes zu befördern, wird die Saftrohrleitung mit Speiseröhren von Dampf

1) Der Techniker 1882 S. 376.

oder Luft F so verbunden, dass diese rechtwinklig zum circulirenden Saft eingespritzt werden; die Luft dient dann zugleich zum Trocknen und zur Aufnahme von Feuchtigkeit aus dem Saft. Die Mäntel B sind mit Wasserrohren G verbunden, welche das zur Abkühlung des eingekochten Saftes dienende Wasser zuführen. (Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates erscheint zweifelhaft.)

Der Verdampfapparat von Niederberger u. Comp. in Hamburg (D. R. P. Nr. 17 273) bildet ein sich drehendes Rohrsystem (Fig. 108), welches durch das mittlere Rohr B, sowie durch die an den Endpunkten desselben durch Platte K befestigten Rohre r gebildet wird,

Fig. 108.



und durch zwei Knaggen L und L' abgeschlossen ist, empfängt den direkten Dampf bei e und saugt bei e' Retourdampf an, dessen Wärme es an die im Gefässe A befindliche einzudampfende Flüssigkeit abgibt. Das innerhalb des Rohrsystems gebildete Condenswasser wird durch Röhre m während der Drehung aufgeschöpft und durch das hintere Ende von B hindurch in den Bock C abgeführt, von wo dasselbe durch ein Ansatzrohr l abfliesst.

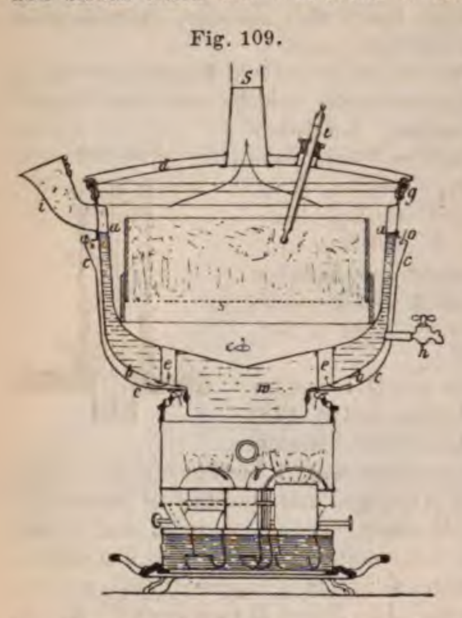
B. Röber in Dresden (D. R. P. Nr. 14 552 u. 18 412) will zum Verdampfen geschlossene, mit einer Flüssigkeit gefüllte Röhren benutzen. Dieselben werden so in der Gefässwand befestigt, dass der eine die Wärme aufnehmende Theil in den Feuerraum, bezieh. in die von den Heizgasen durchströmten Kanäle, der andere die Wärme abgebende Theil in die zu erwärmende Flüssigkeit hineinragt. Mittels Einlagen werden die durch Erwärmung einerseits und Abkühlung andererseits hervorgerufenen Strömungen der in den Röhren eingeschlossenen Flüssigkeit in bestimmte Bahnen geleitet und zwar im Allgemeinen so, dass die Wärmeabgabe in dem Kessel o. dgl. von oben nach unten stattfindet [1].

Trockenapparat. E. Kirchner in Aschaffenburg (D. R. P. Nr. 16 565) verwendet zum Trocknen von Holzstoff u. dgl. (vgl. J. 1881.

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. *489.

884) einen mit Erdöl-, Spiritus- oder Gasheizung versehenen, aus drei Kupfermänteln *a*, *b* und *c* (Fig. 109) bestehenden Kessel, der mit Doppeldeckel *d* verschlossen wird. Vier Stutzen *e* verbinden Mantel *a* mit *b* und bilden durch das Wasserbad *w* hindurchgehende Kanäle, durch welche die durch auf der oberen Fläche von *c* befindlichen 80 Löcher *o* eintretende, sich an den heissen Flächen von *b* und *c* auf annähernd 100° erwärmende Luft streicht, welche die auf dem Sieb *s* locker ausgebreitete feuchte Masse umspült und mit Feuchtigkeit gesättigt durch den Schornstein *S* in der Mitte des Deckels schnell entweicht. Zwei einander gegenüber stehende Ansätze *i* dienen zum Nachfüllen von Wasser und Entweichen von Dampf, während der Hahn *h* zur Feststellung des Wasserstandes im Kessel dient. Der das Thermometer *t* tragende Doppeldeckel *d* wird gegen den Kesselrand *b* durch einen rundum angenähten Filzstreifen *g* abgedichtet.

Fig. 109.



T r o c k e n s c h r a n k. W. K i r c h m a n n in Ottensen (*D. R. P. Nr. 12 759) will das Trocknen von Apothekerwaaren u. dgl. in ein und derselben Menge atmosphärischer Luft oder jeder anderen beliebigen Gasart (Kohlensäure, Stickstoff) vornehmen, indem die mit Feuchtigkeit bis zum Thaupunkte gesättigte Gasart in einen Raum geführt wird, welcher eine geringere Temperatur als die anzutrocknende Gasart hat, wobei letztere durch abwechselnde Erwärmung und Erkältung ausgetrocknet wird. Der Trockenschrank ist doppelwandig und vor Wärmeausstrahlung durch Isolirstoffe, welche die Zwischenräume der Doppelwände ausfüllen, geschützt. Der Doppelboden des Trockenschrankes wird entweder mit Wasserdampf, oder mit Wasser geheizt, welches von direktem Feuer oder einer Gasflamme erwärmt wird. Ein sich nach unten verjüngender Hohlraum innerhalb eines Kühlbehälters steht in unmittelbarer Verbindung mit dem Trockenschrank. Die feuchtwarme Luft tritt nun aus dem Schrank in diesen Raum, setzt hier das Wasser an den kalten Wandungen ab, welches einen beständigen Abfluss findet, während die getrocknete Luft in den Trockenschrank zurücktritt. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass nach demselben jede beliebige

ırt zum Austrocknen benutzt werden kann, ferner den zu trocknen- Stoffen nur ihr Wassergehalt entzogen wird, während ätherische u. dgl. ungleich viel mehr in denselben verbleiben, als dies beim ilations- und ähnlichen bekannten Verfahren der Fall ist. Flüch- Basen, Nicotin und Coniin, lassen sich aus dem aufgefangenen ıwasser angeblich leicht wieder gewinnen.

Wärmemessung. Nach F. Rassmus in Magdeburg (D. R. Nr. 18 824) wird, um Glasthermometer, welche von einer Metall- B (Fig. 110) umgeben werden, bei Bruch t auswechseln zu können, an dem Glaseinsatz n Bund E angeblasen. Der Obertheil B der llhülse lässt sich von dem Untertheil A ab- ıuben. Der Bund E wird zwischen zwei schukringe gelegt, welche durch Einschrauben doppeltheiligen Mutter in A den Bund E umfassen. Dann wird wieder Rohr B auf- ıraubt.

Fig. 110.

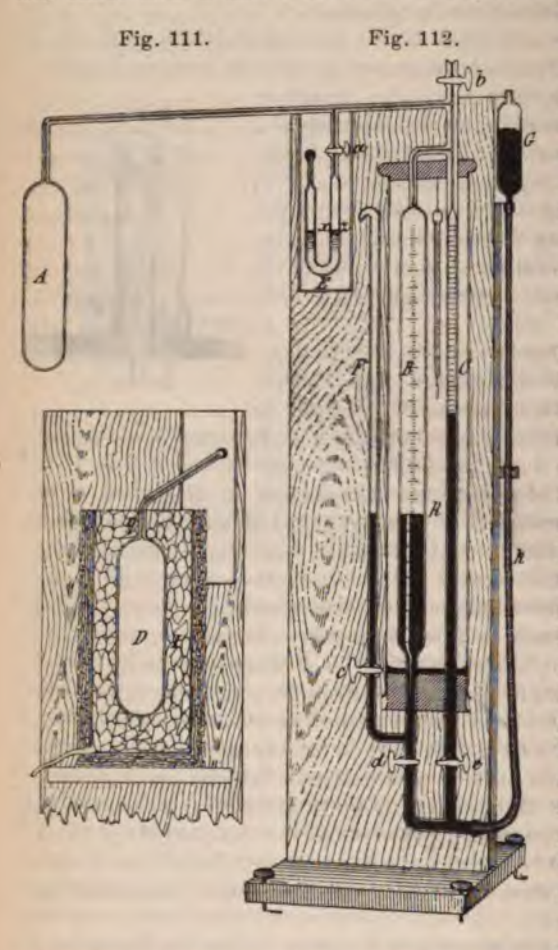


Das Luftthermometer von O. Peters- [1]) hat einen Glasbehälter A (Fig. 111 S. 478) 22,7936 Kubikcentim. Inhalt bei 0⁰. Die zur ung der Ausdehnung des Luftvolumens A bestimmten Messröhren d C sind sorgfältig durch Auswägen mit Quecksilber bei + 15⁰ rirt. Die auch bei der Messung der aus A in B und C ein- ıngenen Luft angewendete Temperatur von 15⁰ wird dadurch er- n, dass B und C in ein weites Glasrohr R eingesetzt sind, welches Wasser von 15⁰ gefüllt wird. Die Röhre B fasst etwa 60 Kubik- m., C nur 12 Kubikcentim. und ist diese so eng, dass die Theil- ıe, welche die ganzen Kubikcentim. angeben, etwa 5 Centim. von ıder entfernt sind. Die Rohre C und B können ganz oder theil- mit Quecksilber gefüllt werden, welches von einem beweglichen lter G durch Kautschukschlauch k einströmt und mittels der Hähne d auf jeden beliebigen Theilstrich der Graduirung eingestellt werden . Ein mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gefülltes rentialthermometer E steht bei geöffnetem Hahn a in Verbindung er Röhrenleitung des Luftthermometers, andererseits mit einem auf der seite der Tragplatte angebrachten Behälter D (vgl. Fig. 112 S. 478) derselben Grösse wie A, welcher bei jedem Versuch mit schmelzen- Eis I umgeben wird. Das Differentialthermometer hat nur den k, die Erhaltung des constanten Druckes bei jedem Versuche zu glichen. Das Volumen des Röhrensystemes von A bis z und bis an Nullstrich in B und C wird durch Auswägen mit Quecksilber be- nt und ist fast gleich dem Volumen der Röhrenleitung von x bis y. h diese Gleichheit der Volumen beider Röhrenleitungen fällt die e Fehlerquelle des schädlichen Raumes weg. Zum Füllen des

1) Journ. für prakt. Chemie 25 S. 102.

Apparates mit trockener Luft wird das Quecksilber in *B* und *C* auf den untersten Strich der Theilung gestellt, die Hähne *a*, *c*, *d* und *e* werden geschlossen, *b* wird offen gehalten, während die Luft ausgepumpt und *A* in einem Sandbade erhitzt wird. Während der Apparat noch luftleer ist, öffnet man *d* und *e* und lässt das Quecksilber in die Messröhren bis oben hinaufsteigen, um die an der inneren Glaswand haftende Luft zu entfernen. Hat man sich überzeugt, dass der Apparat vollkommen dicht ist, so lässt man von Kohlensäure befreite und vollkommen trockne Luft eintreten. Dieses Verfahren wird mehrere Male wiederholt. Zur Feststellung des Nullpunktes werden beide Behälter *A* und *D* mit reinem Schnee und destillirtem Wasser umgeben. Dabei stehen die Luftvolumen in *A* und *D* noch mit der äusseren Luft in Verbindung, ersteres durch Hahn *b* und die mit Phosphorsäure gefüllten Trockenröhren, letzterer durch die feine Oeffnung einer ausgezogenen Röhrenspitze über *x*. Dann umgibt man die Rohre *B* und *C* mit Wasser von 15° und stellt das Quecksilber in beiden auf einen beliebigen Strich ein, je nachdem man hohe und niedere Temperaturen bestimmen will. Verfasser wählte als Nullpunkt den Strich 15 am weiteren Rohr *B* und 1 vom engeren *C*; nach der vorher entworfenen Kalibrirungstabelle betrug das Luftvolumen welches bei 15° in den Messröhren *B* und *C* (vom Nullpunkt der Theilung bis zu den erwähnten Strichen gerechnet) vorhanden war 16,171 Kubikcentim. Danach wird der Hahn *a* geöffnet und die Ruhe-

Fig. 111. Fig. 112.



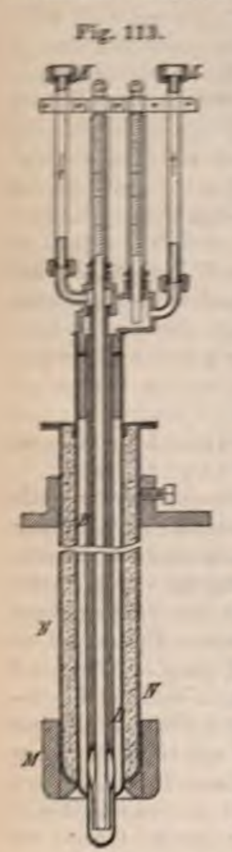
sinken gelassen, bis dasselbe etwas niedriger als in der Steigröhre *F*
Es ist dann ein kleiner Drucküberschuss in *A* und in *B* vorhan-
welcher noch ausgeglichen werden muss. Die Quecksilberhöhe
wird auf den nächsten Theilstrich mit Hülfe einer Loupe scharf
stellt, Hahn *c* und *d* geschlossen, Hahn *a* geöffnet und aus *C*
ksilber so lange ausfliessen gelassen, bis das Gleichgewicht der
igkeit im Differential-Thermometer *E* vollkommen hergestellt
Man kann daher sicher sein, dass die Ausdehnung der Luft
ganz demselben Druck wie bei der Bestimmung des Nullpunktes
efunden hat. Die Temperatur des Wassers, welches *B* und *C*
ilt, wird in der Nähe von 15° gehalten, besser noch genau auf
Bezüglich der Berechnungen muss auf die Quelle verwiesen
n[1]).

Bei dem Maximal- und Minimalthermometer von C.
ner in München (D. R. P. Nr. 17122), welche in bekannter
mit Quecksilber und Weingeist gefüllt sind, laufen die zur An-
ng der Grenzwerthe benutzten Glasstifte schräg nach oben bezw.
in einen elastischen Glasfaden aus, durch welchen die Zeiger bei
Lage des Instruments in ihrer Stellung gehalten werden. Das
tellen der Zeiger geschieht mittels eines Magnetes, welcher auf
jedem Glasstift eingeschlossenen Stahlstift wirkt. — E. A. Bryd-
n Berlin (*D. R. P. Nr. 17059) bespricht eine Vorrichtung zur
strirung des Thermometerstandes, mittels welcher der
der Quecksilbersäule auf eine sich drehende Scheibe photographirt
— H. Kolbe in Halle (*D. R. P. Nr. 16641) beschreibt ein
ksilberthermometer mit verstellbarem Contact
elektrischer Alarmvorrichtung; er glaubt den Zweck
Drehung eines zweischenkligen Thermometers erreichen zu
n.

Bourdon'schen Feder. — Beide Apparate sind demnach wenig zuverlässig.

Um beim Messen hoher Wärmegrade die Ungenauigkeit zu beseitigen, welche durch Wärmeübertragung aus dem Mauerwerk veranlasst wird, hat K. Möller in Kupferhammer (D. R. P. Nr. 17535) den Theil des Instrumentes, welcher sich im Ofengemäuer befindet, mit Wassermantel *B* (Fig. 113) und einer mit schlechten Wärmeleitern gefüllten Hülle *N* nebst feuerfester Kappe *M* umgeben. Das zur Wärmemessung dienende Wasser tritt bei *K* ein und fliesst bei *L* wieder ab (vgl. J. 1879. 1235). — Fast genau denselben Apparat hat E. H. Amagat in Lyon als Pyrometer Amagat in Oesterreich patentirt erhalten[1].

Fig. 113.



A. Crova[2]) glaubt Temperaturen von 1000 bis 2000° in Eisenschmelzöfen und dergl. spectroskopisch messen zu können. — L. Nichols[3]) hebt dagegen hervor, dass von den drei hierfür angegebenen Verfahren die Feststellung der Wellenlänge derjenigen Strahlen, welche das violette Ende des Spectrums begrenzen, unbrauchbar ist, weil es eine solche bestimmt festzustellende Grenze nicht gibt. Die Ermittlung der grössten Wärmewirkung innerhalb des Spectrums, welche sich mit steigender Temperatur dem Violett nähert, verspricht kein brauchbares Resultat, weil die Lage der Wärmelinien innerhalb des Spectrums mehr von der Beschaffenheit des glühenden Gegenstandes als von dessen Temperatur abhängt. Es hat also nur das dritte Verfahren Aussicht auf Erfolg, nach welchem die Strahlung eines auf die zu messende Temperatur erhitzten Gegenstandes mit derjenigen eines auf bekannte Temperatur gebrachten verglichen wird. Dieses Verfahren erfordert aber eine Kenntniss der Gesetze, nach welchen sich Absorptions- und Emissionsvermögen bei wechselnder Temperatur ändern. Nach Versuchen von Nichols hat z. B. das Platin bei 1650° für den sichtbaren Theil des Spectrums ein wesentlich grösseres Absorptionsvermögen als bei niederer. — J. Violle[4]) hat die Helligkeit des vom glühenden Platin ausgesendeten Lichtes bei 775°, 954° (Schmelzpunkt des Silbers), 1045° (Schmelz-

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 7 S. 105.
2) Compt. rend. 90 S. 252; 92 S. 707.
3) Americ. Journ. of Science 19 S. 42.
4) Compt. rend. 92 S. 866 und 1202.

unkt des Goldes), 1500 und 1775° (Schmelzpunkt des Palladiums und 'latins) bestimmt:

Temperatur	Intensität			
	$\lambda = 656$ C	$\lambda = 589{,}2$ D	$\lambda = 535$ ($E = 527$)	$\lambda = 482$ ($F = 486$)
775°	0,00300	0,00060	0,00030	
954	0,01544	0,01105	0,00715 (?)	
1045	0,0505	0,0402	0,0265	0,0162
1500	2,371	2,417	2,198	1,894
1775	7,829	8,932	9,759	12,16

Hieraus leitet sich folgende Gleichung ab: $J = mT_3(1 + \varepsilon\alpha^{-T})^T$, bei J die Intensität, T die absolute Temperatur m, ε und α zu bemmende Constanten sind. — Demnach erscheint eine optische Beimmung hoher Temperatur wohl möglich. Für technische recke wird sie wenig brauchbare Resultate geben können, da hier unvermeidlichen Verunreinigungen der atmosphärischen Luft einen sentlichen Einfluss auf die durchgehenden Strahlen ausüben.

J. C. Hoadley[1]) empfiehlt die Bestimmung hoher Tempetur mittels Platinkugel, welche nach dem Erhitzen in Wasser gerfen wird[2]).

Apparate zur Bestimmung der specifischen Wärme n Flüssigkeiten und deren Ausdehnung beschreibt O. etterson[3]). — Zur Bestimmung des Siedepunktes verwendet Pawlewski[4]) ein etwa 100 Kubikcentim. fassendes Kölbchen, lches halb mit Glycerin, Schwefelsäure, Anilin oder auch mit Paraffin füllt ist. In seinem Halse befindet sich ein Stopfen mit engem Seitennal und einer mittleren Oeffnung, durch welche ein dünnwandiges, bis 20 Centim. langes und 5 bis 7 Millim. breites Probirglas mit ner kleinen Oeffnung geht. Man bringt in das Probirglas 0,5 bis 1,5 ubikcentim. der zu untersuchenden Flüssigkeit und befestigt darüber ittels eines Stöpsels ein Thermometer. Das Quecksilber im Thermoeter steigt beim Erwärmen des Apparates rasch und bleibt bei einem stimmten Punkte einige Minuten beständig. „Dieser Punkt ist eben r gesuchte Siedepunkt. Auf diesem Punkt bleibt das Quecksilber so nge, als im Probirglase sich noch Spuren der Flüssigkeit befinden, obeich die Temperatur des umgebenden Glycerins 20 bis 40° höher ist s der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes leichtflüsger Metalle und Legirungen hat L. Liebermann[5]) in eine orkplatte 2 kleine Messingsäulen b und g (Fig. 114 S. 482) eingelassen, lche durch starke Platindrähte Platten e und c aus reinem Graphit tragen.

1) Journ. Franklin Inst. 114 S. 91 und 252.
2) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 61.
3) Journ. für prakt. Chemie 24 S. *129.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 88.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 435.

Zwischen diese wird der zu untersuchende etwa 1 Centim. lange Metallstift gestellt. Die oberen Enden der Säulen sind durch Leitungsdrähte mit einem kleinen Element und einer elektrischen Glocke verbunden. Die ganze Vorrichtung wird in ein bis *p* mit Oel gefülltes Becherglas gesenkt, welches passend erwärmt wird. Sobald nun der Stift schmilzt, wird der Strom unterbrochen und das Läuten der Glocke hört auf (vgl. J. 1876. 1103).

Thermoregulatoren. Nach J. Bendix und G. Losse in Berlin (D. R. P. Nr. 14 242) läuft die in dem zu erhitzenden Raume angebrachte Luftkammer in eine lange Röhre aus, welche mit dem Hahn *e* (Fig. 115) verbunden wird. Einige Centim. von diesem Hahn führt das Rohr *f* in das Innere des Regulators *g* und endigt hier in der Glocke *h*, deren untere Oeffnung durch Quecksilber abgesperrt ist. Zur senkreckten Führung der Glocke dienen das gestielte Glaskreuz *k* und der Ring *i*. Der Brennstoff (Gas) tritt bei *l* ein und wird durch Rohr *m* zum Brenner geleitet. Bei der Erhitzung durch die Gasflamme dehnt sich der Luftinhalt der Kammer aus, es wird deshalb ein Theil dieser Luft durch den geöffneten Hahn *e* entweichen. Zeigt das Thermometer die gewünschte Temperatur, so wird Hahn *e* geschlossen und bei weiterer Temperaturerhöhung durch Vermehrung der Spannung in der Luftkammer und unter der schwimmenden Glocke *h* letztere gehoben. Dadurch wird der Querschnitt *o* verkleinert und infolge dessen der Gaszufluss verringert. Die Flamme kann nie ganz verlöschen, weil die ein Ventil bildenden Halbkugelflächen bei *o* und *h* nicht vollständig auf einander passen.

Beim Thermoregulator von E. Seelig in Heilbronn (D. R. P. Nr. 18 066) bewirkt die Zunahme der Dampfspannung, die sich in

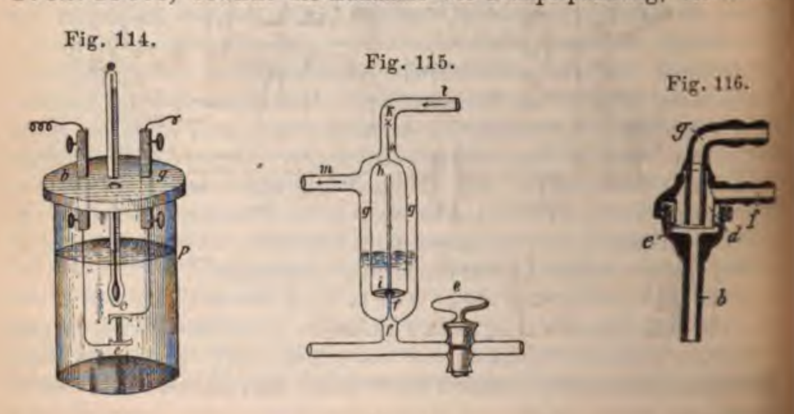


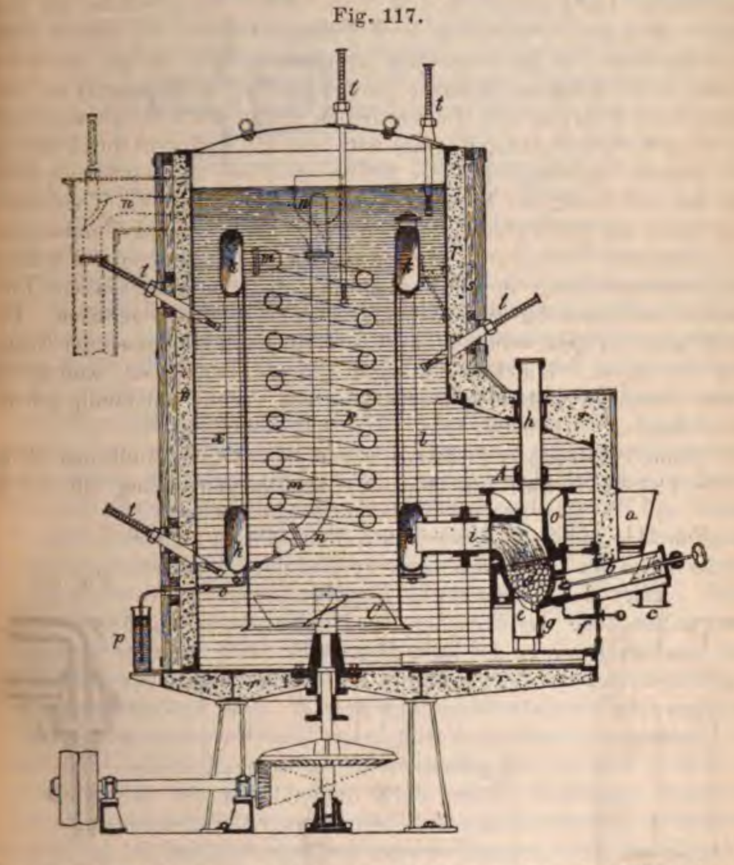
Fig. 114. Fig. 115. Fig. 116.

dem mit der Röhre *b* (Fig. 116) verbundenen Warmwasserbehälter ergibt, eine Ausbauchung des Kautschukplättchens *e* und schliesst dadurch mehr oder weniger die Oeffnung des Rohres *g*, durch welches dem Brenner aus dem vom Rohr *f* gespeisten Gasraum *d* Gas zugeführt

wird. — Bei dem selbstthätigen Temperaturregulator von A. Bechem in Hagen (D. R. P. Nr. 18 077) wird aus einem geschlossenen Gefäss durch, in Folge von Temperaturerhöhung ausgedehnte Luft Wasser in ein zweites Gefäss gedrückt, durch dessen Schwere eine, die Zufuhr von Wärme regulirende Drosselklappe bewegt wird.

C. Völckner beschreibt das von dem Calorimeter-Comite des Oesterreichischen Ingenieur- und Architektenvereins [1]) vorgeschlagene Calorimeter (Fig. 117 und 118). Der aus starkem Kupferblech hergestellte Ofen *O* ist durch eine gusseiserne, mit Rohransätzen versehene

Fig. 117.

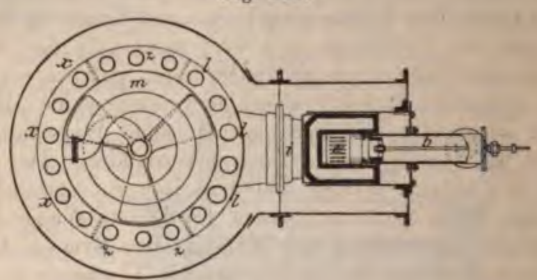


Deckplatte geschlossen. Mittels eines Halses und starker Flanschen ist der Ofen an die Stirnplatte des kastenförmigen Ausbaues *A* angeschraubt. Die obere schräge Decke des kastenförmigen Ausbaues ist mit einem Stopfbüchsenaufsatze versehen, durch welchen das von unten eingeführte

1) Zeitschrift des österr. Ingenieur- und Architektenvereins 1882 S. 31.

büchse h abgedichtet wird. Dieses mit einer Glimmerplatte verschlossene Beobachtungsrohr wird mit dem Rohrstutzen auf dem Ofendeckel durch einen eingeschliffenen Kegel und Stopfbüchsenmutter verbunden. Der Ofen ruht ausserdem auf zwei auf der Bodenplatte des Calorimeters aufgenieteten I-Eisens lose auf. Wenn der Ofen abgenommen werden soll, so wird zuerst die Stirnplatte des Ausbaues entfernt, sodann die innere

Fig. 118.



Stopfbüchsenmutter des Rohres h gelöst und dasselbe emporgeschoben, danach die Flansche gelöst, welche den kastenförmigen Ausbau mit dem Umhüllungscylinder verbindet, der Ausbau abgenommen und steht nur der Ofen selbst frei auf dem I-Eisen. Nach Lösung der Flansche am Halse i kann der Ofen abgenommen werden. Die Montirung erfolgt in der gleichen Weise umgekehrt. Der zur Aufnahme des vorher abgewogenen Brennstoffes bestimmte Kasten a ist nach unten mit einem seitlich laufenden Schieber versehen, welcher mit einer in luftdichtem Verschluss und Stopfbüchse abgedichteten Stange bewegt wird. Im Zuführungsrohr b befindet sich ein hohler Kolben, dessen abgeschrägte vordere Fläche einen aus eingeschobenen Specksteinstreifen bestehenden Rost bildet. Wird der Kolben in die punktirt angegebene Stellung zurückgezogen, so kann der Schieber des Kohlenkastens a geöffnet werden, wodurch Brennstoff in das Rohr hinabfällt. Der Schieber wird wieder geschlossen und die frische Kohle tritt beim Vorschieben des Kolbens von unten in die Verbrennungskammer d. Das Luftzuführungsrohr c steht mit einer Gasuhr in Verbindung. Zur Vorwärmung der Luft ist die untere Hälfte der gusseisernen Verbrennungskammer mit einem Luftkanal umgeben, welcher durch feine Oeffnungen mit dem Inneren des Herdes in Verbindung steht. Der in einer Curve ansteigende Rost e bedeckt den dicht abgeschlossenen Aschenkasten und ist je nach der Natur der zu untersuchenden Kohle geschlitzt. Der Schieber f regelt den Zutritt der Luft zu den die Verbrennungskammer umgebenen Kanal, die den Aschenkasten abschliessende Thür g den Luftzutritt zu dem Roste e. Der die Verbrennungsprodukte aufzunehmende Apparat besteht aus 2 Ringkanälen k, welche durch 18 Kupferröhren mit einander verbunden sind. Der untere Ring ist durch Scheidewände der-

rt abgetheilt, dass die durch den Verbindungsstutzen *i* eintretenden Verbrennungsprodukte durch 6 Röhren *l* emporsteigen können. Im beren Ring sind die Scheidewände so eingesetzt, dass die Abströmung ach unten durch die 6 Röhren *z* erfolgt, während die Scheidewände es unteren Ringes den Gasen wieder nur das Aufsteigen durch die Röhren *x* gestatten. Die so in das letzte Drittel des Ringes *k* einretenden Verbrennungsprodukte werden nun in der Schlange *m* nach nten geführt und steigen durch das Rohr *n* wieder empor. Dieses Rohr biegt unter dem Wasserspiegel ab, durchdringt die Wandung des Cylinders und der Umhüllung und wird ausserhalb des Apparates in einer Wasserumhüllung wiederum nach unten geführt, wo es sich mit dem nicht gezeichneten Gebläse verbindet, welches die Ansaugung besorgt. Die ausserhalb des Apparates stehende Wasserumhüllung des Rohres *n* ist mit dem Wasser im Inneren verbunden. Das mit den Abtheilungen des unteren Ringes und dem Rohre *n* verbundene Rohr *o* führt das aus den Verbrennungsgasen verdichtete Wasser in das Messglas *p*, welches gleichzeitig zur Messung des Druckes im Apparate dient. An verschiedenen Stellen angebrachte Thermometer *t* zeigen die Temperatur der Wasserfüllung, welche mittels Propellerschraube *C* in Bewegung erhalten wird. Der die Wasserfüllung und den Apparat aufnehmende Blechcylinder steht auf einer starken schmiedeeisernen Platte, welche durch ein Gestell gestützt und von gusseisernen Böcken getragen wird. Sämmtliche vom Wasser berührte Flächen sind mit einer Isolirmasse *r* bekleidet. Auf diese Isolirmasse kommt eine Lage Asbest, darauf Haarfilz. Diese beiden Materialien werden mit Streifen von Oeltuch umwunden und bilden so die Lage *s*, welche wiederum durch eine hölzerne fassartige Umkleidung, die durch Eisenreifen gehalten wird, umschlossen ist. Der Apparat nimmt etwa 4000 Liter Wasser auf; sein Wasserwerth stellt sich auf etwa 350 W.-E. Den Brennwerth der besten österreichischen Kohle zu 7500 W.-E. angenommen, würden daher die zu einem Versuche bestimmten 10 Kilogrm. Kohle die Temperatur des Apparates um 17,24° erhöhen. Vor Beginn einer jeden Untersuchung wird eine bestimmte Menge Holzkohlen, deren Wärmewirkung genau bekannt ist, in dem Apparat verbrannt, um den Inhalt desselben um etwa 5° zu erhöhen. Es soll auf diese Weise ein Beharrungszustand in allen Theilen des Apparates eintreten und beginnt die Einführung der zu untersuchenden Kohle dann in der beschriebenen Art von unten unter die brennende Holzkohle, wobei der Herd von der letzteren noch vollständig angefüllt sein soll. Die durch ein Gebläse abgesaugten Verbrennungsgase werden in einem Gasometer gesammelt, um von Zeit zu Zeit untersucht zu werden.

Dieser Apparat steht somit, wie der von Bolley vorgeschlagene, etwa in der Mitte zwischen den Dampfkesseln und den kleinen Calorimetern[1]. Völckner begründet diese Wahl damit, dass bei den Ver-

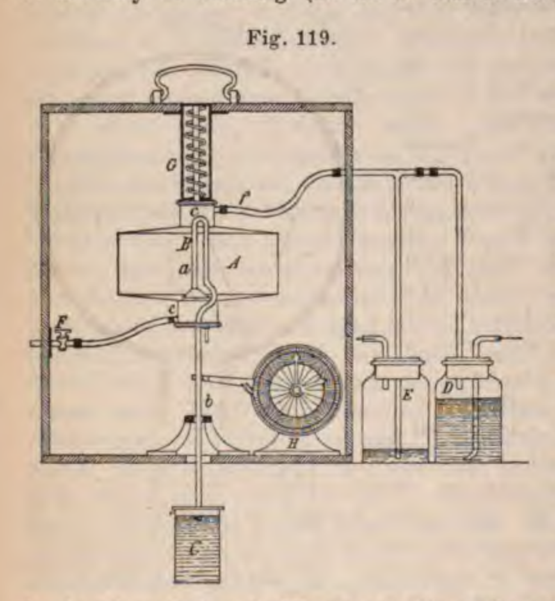
---

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. *160.

suchen von Scheurer-Kestner zu geringe Mengen verwendet wurden. Ausserdem seien alle Versuche mit fein gepulverten Brennmaterialien vorgenommen, ein Zustand, in welchem dieselben in der Praxis niemals verwendet würden, so dass, wenn auch gegen die wissenschaftlichen und relativen Vergleichungswerthe nichts gesagt werden könne, doch gegen die Zuverlässigkeit aller nach den bisherigen Methoden gefundenen Heizwerthe von Brennmaterialien für die praktische Anwendung gerechte Bedenken erhoben werden müssten. — Diesen Einwurf vermag Referent nicht zu verstehen, da der Brennwerth der Kohle mit deren Korngrösse denn doch nichts zu schaffen hat. Ob ferner die Versuchsfehler bei diesem grossen Apparat geringer sind als bei den kleinen Calorimetern, muss erst durch Versuche bewiesen werden.

Einen Gasmesser für chemische Analysen beschreibt J. Bonny in Stolberg (D. R. P. Nr. 12 360). Das Messgefäss *A* (Fig. 119) ist oben und unten verengt und enthält im Innern den Heber *B*. Der kurze Schenkel *a* des letzteren reicht mit seiner Erweiterung bis auf den Boden, die Biegung *c* bis in die obere Verengerung von *A*. Der längere Schenkel *b* geht durch den Boden des Gefässes und mündet unter Wasser in einem Gefäss *C* mit gleich bleibender Wasserhöhe. Das Rohr *e* steht mit der Wasserleitung in Verbindung, das Rohr *f* mit der Absorptionsflasche *D* und der als Wasserverschluss dienenden Flasche *E*. Tritt nun durch den Hahn *F* Wasser in das Gefäss *A*, so entweicht das in diesem befindliche Gas durch die Flasche *E*. Ist das Wasser bis zur Biegung *c* des Hebers *B* gestiegen, so füllt sich dieser mit Wasser, welches unten durch *b* ausfliesst. Sobald nun durch *F* weniger Wasser eintritt, als durch *b* ausfliesst, so sinkt dasselbe in *A* und es wird durch *D* Gas angesaugt. Ist dasselbe bis unter den kurzen Schenkel *a* gesunken, so hört die Heberwirkung sofort auf. Sobald der Heber abgelaufen ist, füllt sich das Gefäss *A* von neuem mit Wasser, welches das Gas durch *f* und *E* hinausdrängt. Damit füllt sich auch der Heber *B* und beginnt wieder zu saugen. Die jedesmal durchge-

Fig. 119.



smenge ist gleich dem Volumen von A zwischen dem höchsten igsten Wasserstande. Das Gefäss A hängt an einer Spiral- Beim Entleeren des Gefässes A zieht diese sich zusammen ·kt dadurch, dass der Höhenunterschied zwischen A und C bleibt, so dass das Gas immer gleichmässig angesaugt wird. ig ist das Gefäss A mit einem Hubzähler H verbunden, an die Zahl der Füllungen abgelesen werden kann (Gasmesser ;as).

messer. Zum Messen geringer Spannungsunterschiede der öhren, Schächten u. dgl. bewegenden Luft im Vergleich mit sphäre, z. B. der Heizgase in einem Schornsteine, empfiehlt einmüller in Gummersbach, Rheinprovinz (D. R. P. Nr. in geschlossenes Gefäss A (Fig. 120), dessen Oeffnung a mit ren Luft, b aber mit dem Raume verbunden ist, in welchem von geringerer Spannung Zwischen beiden Oeffnungen este Scheidewand n und ein Flügel c angebracht, dessen nit einer Spiralfeder e und ger versehen ist. Sobald die Oeffnung b mit dem nten Raume verbindet, so Flügel c von der in der von a nach b angesaugten it gedreht, als es die Feder e — Nach Versuchen, welche ıer[1]) mit einem solchen ausgeführt hat, ist zwar das ehr bequem; dagegen wird gmesser, wie alle Metall- n Temperaturschwankungen influsst und werden der unvermeidlichen Reibung wegen die unterschiede oft nicht genau angegeben. Da ferner von a twährend Luft hindurchgesaugt wird, so müsste wenigstens vor ing a ein Luftfilter angebracht werden, damit nicht Staub, gl. die Bewegung des Flügels c hindern.

Fig. 120.



Zugbestimmungen bei Feuerungsanlagen verwendet Verf.[2]) seit n U-Rohr, welches zur Erleichterung des Ablesens mittels essingbügel a (Fig. 121 S. 488) auf das 1 Centim. dicke Brett t ist. Hinter dem Rohr BD ist in einem 4 Millim. tiefen Aus- kleiner Maassstab mit Millimetertheilung mittels des Knopfes c ar eingesetzt. Beim Gebrauch wird das Rohr etwa zur Hälfte tem Wasser oder schwer siedendem Erdöl gefüllt, dann das

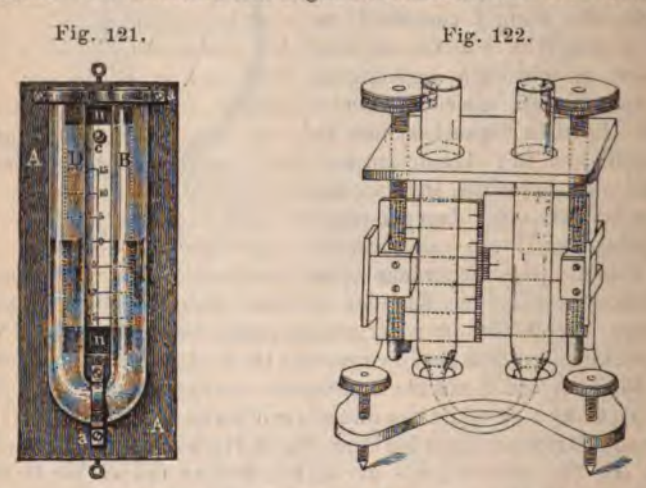
—

[1]) ngl. polyt. Journ. 244 S. *208.
[2]) rgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 268.

Brett mittels zweier unten und oben eingeschraubter Oesen an eine Wand, bei einzelnen Untersuchungen auch einfach an den Apparat für Rauchgasanalysen (vgl. J. 1880. 231) befestigt und mittels des Knopfes c der Maassstab so verschoben, dass der Nullpunkt genau mit dem unteren Meniskus der Flüssigkeit in beiden Schenkeln zusammentrifft. Nun wird der Schenkel *D* mittels Gummistopfen und Glasrohr oder Gummischlauch mit dem Schornstein verbunden und der Höhenunterschied beider Flüssigkeitssäulen abgelesen. Da hier keine Luft hindurchgesaugt wird, so kann man mittels dieser kleinen Vorrichtung selbst auf grössere Entfernungen hin durch Einschaltung eines engen Bleirohres oder Gummischlauches die Zugstärke messen. Durch Lösen der Verbindung kann man sich jederzeit von der Richtigkeit der Angaben überzeugen, was eben bei dem Federzugmesser nicht der Fall ist [1]).

Fletcher verwendet neuerdings ein unten in der Biegung etwas verengertes, Aether enthaltendes U-Rohr mit zwei durch Mikrometerschrauben zu stellenden Skalen, von welchen eine als Maassstab, die andere als Nonius dient. Die Beobachtung des Höhenunterschiedes der Aethersäulen wird durch Mikroskope mit Fadenkreuz ausgeführt. G. Lunge [2]) findet es vortheilhafter, die Mikroskope fortzulassen und die Skalen mit Millimetertheilung zu versehen; er empfiehlt den Apparat in dieser verbesserten Form Fig. 122 namentlich für Schwefelsäure

Fig. 121. Fig. 122.



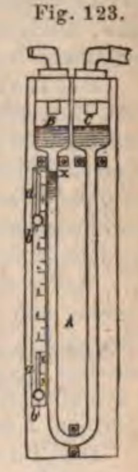
fabriken. — Für Messungen, bei denen es auf eine 0,1 Millim. Flüssigkeitssäule entsprechende Genauigkeit ankommt, ist dieser Apparat gewiss empfehlenswerth.

1) Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen liefert diesen Apparat für 2 Mark.

2) Chem. Zeit. 1882 S. 239; Mechaniker J. F. Meyer in Zürich liefert den Apparat für 60 Mark.

H. Seger und J. Aron in Berlin (D. R. P. Nr. 19 426) verwenden als Zug- und Druckmesser ein U-Rohr *A* (Fig. 123), welches oben in 2 gleich weite Glasröhren *B* und *C* ausläuft. Das Rohr ist auf einem Brett befestigt, welches ausserdem eine durch Schlitze *a* und Stellschrauben *b* verstellbare Skala trägt. Das Rohr enthält zwei sich nicht mischende Flüssigkeiten (z. B. Wasser und Anilinöl, Solaröl und verdünnten Weingeist) von nahezu gleichem specifischem Gewicht, so dass die Berührungsstelle *x* derselben in der Nähe des Nullpunktes der Skala liegt. Ist nun der Nullpunkt auf die Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eingestellt und wird der eine Schenkel mit einem Feuerzuge u. dgl. verbunden, so wird eine geringe Höhenverschiebung der Flüssigkeiten in den beiden weiteren Gefässen *B* und *C* eine Verschiebung der Berührungsstelle *x* im engen Rohr *A* bewirken und zwar im Verhältniss der Querschnitte der Rohre.

Fig. 123.



Untersuchung der atmosphärischen Luft. Zur Herstellung des Hygroskopes von O. Mithoff in Berlin (D. R. P. Nr. 16 568) werden Schalen von Gänse- oder Hühnereiern mit Salzsäure behandelt, die übrig bleibende Haut wird in Seifenwasser, reinem Wasser und dann in Alkohol gewaschen, schliesslich mittels einer Lösung von Federharz in Benzin auf einer versilberten Kupfer- oder auf einer Stahlspirale befestigt. Bei Veränderung der Luftfeuchtigkeit ändert sich die Länge der Haut und die Spirale rollt sich in Folge dessen auf, bez. zusammen. Als besonderen Vorzug dieses Apparates anderen gegenüber wird hervorgehoben, dass die Metallspirale direkt zur Leitung von elektrischen Strömen, welche die Angaben des Hygroskops nach beliebigem anderem Ort übertragen, dienen könne. Das Federharz bildet dabei die Isolirschicht für den elektrischen Strom. — F. Fischer[1]) zeigt, dass die, übrigens keineswegs neue Verbindung von hygroskopischer Haut mit Metallspirale nicht glücklich gewählt ist. — A. Wilk in Darmstadt (*D. R. P. Nr. 16 651) beschreibt ein Haarhygrometer.

Apparate für Wetterbestimmungen (combinirte Hygrometer und Barometer) werden von W. Klinkerfues in Göttingen (*D. R. P. Nr. 17 450), — J. A. St. Biernatzki in Hamburg (*D. R. P. Nr. 17 486) — und W. Lambrecht in Göttingen (*D. R. P. Nr. 18 481) angegeben[2]).

Um den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, wird nach H. Heine[3]) die Druckerhöhung gemessen,

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 252.
2) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 244 S. 378.
3) Annal. der Physik 16 S. 441.

welche einerseits in einer Mischung aus Kohlensäure und Luft von bekannter Zusammensetzung, andererseits in der zu untersuchenden trockenen Luft dadurch eintritt, dass dieselbe einer bei allen Versuchen gleichbleibenden Strahlung ausgesetzt wird. Heine glaubt, dass auch der Wassergehalt der Luft in entsprechender Weise bestimmt werden kann, wenn erst die Absorptionsverhältnisse des Wasserdampfes festgestellt sind.

Der Kohlensäuregehalt der Luft auf dem Pic du Midi in 2877 Meter Höhe betrug nach Analysen von A. Müntz und E. Aubin[1]) 2,69 bis 3,01 auf 10 000. Es scheint demnach die Kohlensäure in der gesammten Atmosphäre gleichmässig verbreitet zu sein[2]). — Dumas[3]) behauptet, dass der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre wesentlich aus dem Boden vulkanischer Gegenden stamme, gegen welche die durch physiologische Processe gebildete Kohlensäuremenge verschwindend klein sei. Andererseits würden bedeutende Kohlensäuremengen durch Ablagerung von kohlensaurem Kalk in den Weltmeeren der Atmosphäre entzogen. — Rissler[4]) fand bei Nyon in der Schweiz, 420 Meter über dem Meeresspiegel, im Mittel eines Jahres 3,035 Th. Kohlensäure in 10 000 Luft und zwar schwankte der Kohlensäuregehalt nur zwischen 2,530 und 3,492 Th.

Der Taschenapparat zur Messung der Kohlensäure der Zimmerluft von A. Wolpert in Kaiserslautern (D. R. P. Nr. 20 446) besteht aus einem bis zu einer bestimmten Höhe mit Kalkwasser gefüllten Cylindergefäss, auf dessen Boden ein Visirzeichen angebracht ist, und aus einer mittels eines Kautschukschlauchs mit einer Gummispritze verbundenen Lufteinführungsröhre, welche eine bestimmte Menge Luft fasst und an einem Ende bis auf eine kleine runde Oeffnung zugeschmolzen ist. Welchen Kohlensäuregehalt irgend eine Luft hat, ergiebt sich aus der Anzahl der Spritzenfüllungen, welche durch das Kalkwasser gedrückt werden müssen, um das Zeichen am Boden bei verticaler Visirung zum Verschwinden zu bringen (ist als „mimimetrisches" Verfahren durch Lunge u. A. längst bekannt).

E. W. Morley[5]) hat während 13 Monaten den Sauerstoffgehalt der Luft in Hudson, Ohio, bestimmt, aber keine Beziehung zwischen den Schwankungen desselben und der Windrichtung entdecken können, wohl aber glaubt er eine Abnahme des Sauerstoffes durch Zufluss von Luft aus höheren Schichten der Atmosphäre erklären zu können.

P. Regnard[6]) beschreibt einen Apparat zur Registrirung der Gasentwicklung bei Gährungs- und Respirationsprocessen.

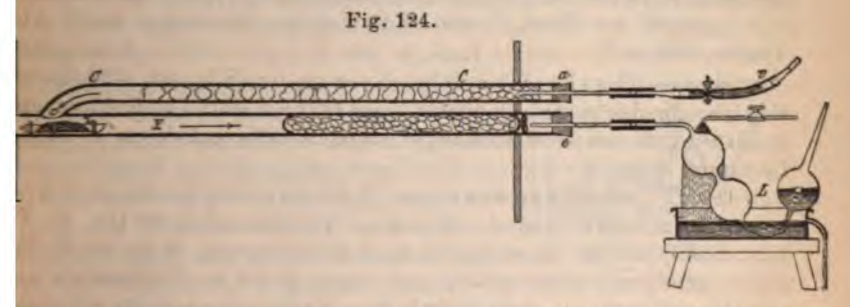
---

1) Compt. rend. 93 S. 797.
2) Vergl. F. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 206.
3) Compt. rend. 94 S. 589.
4) Compt. rend. 94 S. 1390.
5) Chemic. News 45 S. 245 und 284.
6) Compt. rend. 95 S. *77.

Auf den Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen von H. Steffens[1]), welcher 2 getrennte, in Wasser getauchte Büretten verwendet, — von E. Hoschek[2]), welcher zu diesem Zweck eine nur wenig veränderte Winkler'sche Bürette als neu empfiehlt — sowie auf die Apparate für Gasanalysen von N. W. Sokoloff[3]), — J. Geppert[4]) — und L. Pszczolka[5]) mag verwiesen werden, da Ref. sie als Verbesserungen gegen die bereits bekannten nicht bezeichnen kann.

H. Grouven in Leipzig (D. R. P. Nr. 17002) lässt zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Stoffen aus einer Bürette durch den mit Baumwollfäden gefüllten Schlauch *v* (Fig. 124) stündlich 0,75 bis 1,25 Kubikcentim. Wasser in das 25 Millim. weite, eiserne, mit porösen Steinen gefüllte Gasrohr *C* tropfen, welches

Fig. 124.



...rn mit einem Asbeststopfen *a* verschlossen und bei c in das Rohr *E* ...t Kupfer eingelöthet ist. Der im vorderen Theile des Rohres *C* ent...ckelte Dampf geht ziemlich langsam durch die glühende, etwa 70 ...ntim. lange Schicht poröser Steine und wird dadurch etwa auf 700° ...erhitzt. Das 1 Meter lange Ammoniakrohr *E*, in welchem die Ver...chung der organischen Stoffe, sowie die Ammoniakbildung vor sich ...hen soll, ist ebenfalls ein gewöhnliches eisernes Gasrohr, welches an ...iden Enden mit Asbestpfropfen *s* und *e* verschlossen ist. Das Rohr *E* ...thält ferner zwischen 2 Drahtkappen die Grouven'sche Contactmasse ...gl. J. 1879. 355). Nach Grouven entwickelt jede in Wasserdampf ...n 400 bis 700° verbrannte organische Substanz 45 bis 55 Proc. ihres ...ickstoffgehaltes als kohlensaures Ammoniak, etwa 50 Proc. entweicht ... Form von organischen, Theer bildenden Dämpfen. Durch diese ...ontactmasse soll aber eine völlige Ueberführung in kohlensaures Am...oniak stattfinden. Bei Beginn jeder Verbrennung schiebt man zunächst ...s Schiffchen *z* in das Verbrennungsrohr und verbindet etwa $^1/_2$ Minute

1) Zeitschrift des Ver. f. Rübenzucker des deutschen Reichs 1882 S. *781.
2) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1881 S. *909.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. *1167.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. *2403.
5) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *209.

später die Vorlage *L* mit dem im Pfropfen *e* steckenden Kupferrohr. Die Zersetzung der organischen Substanz bez. die Gasentwicklung ist während der ersten 5 Minuten am grössten. Man sucht sie zu verlangsamen und zwar erfolgreich dadurch, dass man den bei *c* befindlichen Theil des Verbrennungsrohres vor dem Einschieben des Schiffchens etwas abkühlt, theils durch Niederschrauben der unten stehenden Brenner, theils durch Entfernung der Glühschirme, welche das Rohr dort umgeben, theils durch Auflegen eines kleinen Lappens von durchnässtem Asbest, welches sehr abkühlend wirkt und nach 5 Minuten wieder leicht wegzunehmen ist. Günstig auf einen langsamen Beginn der Gasentwicklung wirkt auch der Wassergehalt der zu untersuchenden Stoffe, welche daher mit ihrem natürlichen Wassergehalt und ohne besondere Zerkleinerung mit dem Porzellanschiffchen eingeführt werden. — Dieses analytische Verfahren soll sich nach Grouven auch auf die fabrikmässige Gewinnung von Ammoniak aus Horn, Leder, Wolle, u. dgl. thierischen Afällen anwenden lassen.

Brauchbarkeit des Azotometers. Bekanntlich liefert die Bestimmung des in Ammoniakform vorhandenen Stickstoffes durch Zersetzung mit bromirter Natronlauge in dem Azotometer nur dann genaue Resultate, wenn es sich um die Untersuchung solcher Stoffe handelt, welche nur Ammoniakverbindungen enthalten, dagegen frei von gewissen organischen Stoffen sind. Nach Versuchen von A. Morgen[1]) gibt diese Methode allerdings in reinen Lösungen von Ammoniaksalzen sehr befriedigende Resultate. Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffes in solchen Lösungen, welche neben Ammoniakverbindungen organische Stickstoffverbindungen enthalten, wie Eiweissstoffe, Amide, Peptone, Fermente, Alkaloide, Glykoside, ist diese Methode vollständig unbrauchbar, indem auch diese Körper durch eine bromirte Natronlauge eine von Gasentwicklung begleitete Zersetzung erleiden. In Lösungen, welche neben Ammoniaksalzen keine organischen Stickstoff haltigen Verbindungen, dagegen organische, Stickstoff freie Verbindungen in nicht zu grosser Menge enthalten, ist die erwähnte Methode der Ammoniakbestimmung anwendbar; ist der Gehalt solcher Lösungen an organischen Stickstoff freien Stoffen jedoch ein bedeutender (z. B. Maische), so können die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zum mindesten keinen Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit machen. Für die Bestimmung des durch Zersetzung amidartiger Verbindungen durch Säuren erhaltenen sogenannten abgespaltenen Ammoniaks ist das Azotometer als ein absolut unbrauchbares Instrument zu bezeichnen, indem auch die Amidosäuren, sowie wahrscheinlich andere in diesen Flüssigkeiten noch vorhandene organische Stickstoffverbindungen, als Peptone, Alkaloide und Glykoside, durch die bromirte Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1881 S. 37.

Th. M. Morgan[1]) zeigt, dass die Oxyde des Stickstoffes auf las in der Hitze einwirken, und hierdurch Verluste bei Stickstoff-estimmungen entstehen können.

Zerkleinerungsapparate. R. Cook in Sheffield (*D. R. P. r. 16242) beschreibt einen mit Zerkleinerungsrollen versehenen Appa-at zum Mahlen und Mischen von Mineralien u. dgl., . Schleyer in Langenfeld (*D. R. P. Nr. 16519) einen Pulveri-rapparat für Thonschiefer. — Bei der Nassmühle von . Neuerburg in Köln (D. R. P. Nr. 18465) dreht sich der Boden-in, der Oberstein liegt lose auf oder wird in eine planetare Bewegung rsetzt.

Bei der Farbmühle von R. Schäffer in Bockenheim, . R. P. Nr. 15720 u. 19425) ist der Speisetrichter mit dem fest-henden Hohlkegel aus einem Stück hergestellt. Die Stirnseite des hlkegels bildet einen ringförmigen Vor-ung a (Fig. 125). Eine an dem Umfang rotirenden Vollkegels angebrachte Rille c hindert den seitlichen Uebertritt der lfarbe und dient zur Abdichtung des laufmantels a. Die Lagerung des An-ebes diesseits des Läufers bildet zur Auf-ime des Trichters einen Stirnflantsch b d durch die Kupplung des Antriebes mit n Läufer wird die leichte Abnahme des zteren Theiles ermöglicht. Die Stell-richtungen kl des Läufers sind angeordnet unter Anwendung von bel, Schraube, schiefen Ebenen oder Keil.

Fig. 125.

Bei der Farbmühle von J. C. Kratz in Barmen (*D. R. P. . 13767 u. 19392) ist der innere Kegel geschlossen und hat auf der ntelfläche schräglaufende Nuthen, — bei der Farbenreibmaschine n F. Schlager in Ybbs (D. R. P. Nr. 18952) wird die flüssige Farbe rch gepresste Luft in die Reibvorrichtung hinein- und aus derselben rausgeschafft. In Fig. 126 (S. 494) bezeichnet a eine gewöhnliche, ppelt wirkende Luftpumpe, deren Kolben durch die Kurbel b und die euelstange c oder sonstwie in Thätigkeit gesetzt wird. Die Luft rd durch das Rohr d, welches an dem den Farbenbehälter A mittels utschukring e dicht schliessenden Deckel B angebracht ist, in den rbenbehälter eingedrückt und presst die Farbe zwischen den beiden ibschalen C und D hindurch. Das Ventil f verhindert den Rücktritt r Luft aus dem Farbenbehälter A; g dient zur Regulirung des auf die rbe ausgeübten Druckes und auch als Sicherheitsventil. Der Antrieb r beweglichen Reibschale D erfolgt auf bekannte Weise durch Kegel-der E und F, welch letzteres mittels der Stellschraube h beim Heben er Senken der Reibschale D in die richtige Stellung gebracht wird.

1) Chemic. News 44 S. 253.

Beim Betrieb einer grösseren Anzahl von Reibmaschinen kann man alle Maschinen mit einer durch eine einzige Pumpe gespeisten Rohrleitung, welche mit passend angeordneten Hähnen versehen ist, in Verbindung setzen.

H. Goebel und J. W. Kulenkamp in Newyork (*D. R. P. Nr. 18 292) beschreiben eine Abänderung der Geissler'schen Quecksilberluftpumpe.

H. Krüss in Hamburg (*D. R. P. Nr. 17 092) hat einen Spectralapparat mit symmetrischer Bewegung der Schneiden construirt. — Polarisationsapparate s. Zucker.

Waagen. Ein zusammenlegbares Waagenstativ und die Arretirung des Waagebalkens und der Schalen beschreibt C. Osterland in Freiberg (*D. R. P. Nr. 16 643). — Bei der Arretirungsvorrichtung für analytische Waagen von M. Schultz in Augsburg (*D. R. P. Nr. 18 155) wird erst der Balken durch von einem Konus ausgehende Stifte wieder in horizontale Lage gebracht, worauf dann die Schalengehänge mit der Arretirung in Berührung kommen und von den Schneiden der Seitenaxen entfernt werden.

Bei den analytischen Waagen von W. Sartorius in Göttingen (*D. R. P. Nr. 15 131 u. 18 036) drehen sich die Arretirungsträger für Balken und Schalen in Stahlspitzenschrauben, wobei die Drehungspunkte dieser Träger genau in die Drehungsaxe des Balkens

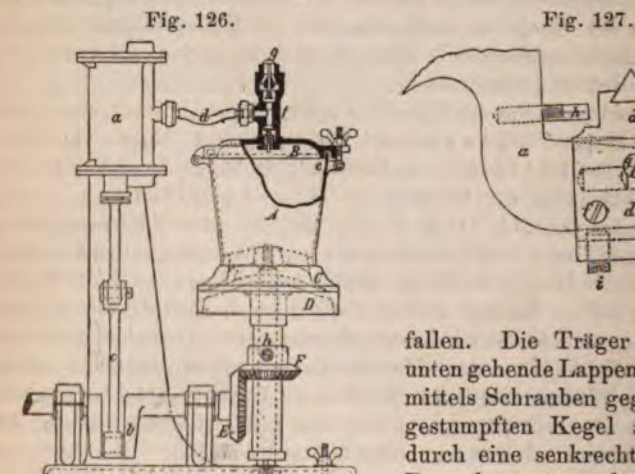


Fig. 126. Fig. 127.

fallen. Die Träger haben nach unten gehende Lappen, welche sich mittels Schrauben gegen einen abgestumpften Kegel anlegen, der durch eine senkrechte Stange mit Doppelexcenter gehoben und gesenkt wird. Zur Ausführung der Axencorrection wird durch Anziehen der Schraube *c* (Fig. 127) der Keil *b* verschoben, die Endschneiden werden höher gerückt und in die richtige Höhenlage gebracht. Der Parallelismus wird durch Neigung gegen die Verticale durch genaues Setzen der Schrauben bewirkt, der Parallelismus gegen den Horizont durch die Schrauben *g* hergestellt.

achdem die Vorjustirung durch die Schraube h, welche sich mit inem Schlüssel an ihrem viereckigen Ende bewegen lässt und gegen das lahmenstück d drückt, vorausgegangen ist, wird durch die Schrauben i ie Feinjustirung bewirkt.

C. Bunge in Hamburg (*D. R. P. Nr. 16 765) beschreibt seine chnellarbeitende, kurzarmige Complementenwaage für wissenchaftliche Zwecke, — J. Post in Hamburg (*D. R. P. Nr. 16 769) Veuerungen an Präcisions-Zeigerwaagen.

Eine Aufhängewaage mit Abstellvorrichtung contruirte F. Dopp in Berlin (*D. R. P. Nr. 19 071). — Die Waage on J. A. Devèze in Bordeaux (*D. R. P. Nr. 19 939) hat einen hohlen alken, in welchem ein mit seiner Axe in Schlitzen gleitendes Schneckenıd durch Schraube ohne Ende zur Bestimmung des Gewichtes der anehängten Last verstellt werden kann. — Zeigerwaagen wurden onstruirt von A. Reitze in Hannover (*D. R. P. Nr. 15 542), — . Gerike in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 676) — und Bourset in erlin (D. R. P. Nr. 16 787).

G. Schönfelder in Breslau (*D. R. P. Nr. 17 452) beschreibt ne Zeigervorrichtung an Brückenwaagen, — C. H. Wermer in Stassfurt (*D. R. P. Nr. 15 315 u. 18 791) eine Feststellorrichtung für Decimal- und Centesimalwaagen. — ei der Centesimalwaage von J. Oestreich in Fulda (*D. P. P. r. 18 576) verhindert die in das Geleis hineinragende Signalscheibe ıs Befahren der Waage so lange, als nicht die Keilentlastung gezogen ıd hierauf die Schneiden des Wägemechanismus von den entsprechenden fannen der Brücke entfernt sind.

J. Etzel in Klettau (*D. R. P. Nr. 16 851) beschreibt einen utomatischen Wägeapparat für Hartfrucht, Rüben und Karffeln. — G. Schönfelder in Breslau (*D. R. P. Nr. 18 029) eine ch selbstthätig entleerende Wägevorrichtung, — C. chenk in Darmstadt (*D. R. P. Nr. 19 295) einen Zählapparat ur Feststellung des Gewichtes bei Laufgewichtswaagen. ie Anzeige des Gewichts erfolgt durch Aufdrücken der betreffenden ahl auf ein Billet. Es sind deshalb die Zahlen des Zählwerkes erhaben af Walzen angebracht, welch' letztere durch entsprechende Uebersetzung e die betreffende Nummer bildenden Zahlen neben einander stellen. ie einzelnen Walzen stehen mit Trieben im Eingriff, welche beim Verhieben des dieses Zählwerk enthaltenden Laufgewichtes auf der am ineal angebrachten Zahnstange gedreht werden [1]).

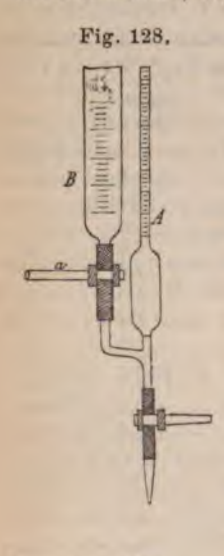
1) Grösste bei Waagen im öffentlichen Verkehr noch zu duldende Abeichungen von der Richtigkeit, ausgedrückt durch diejenigen Gewichtslagen, welche zur Ausgleichung vorgefundener Abweichungen von der Richgkeit genügen sollen, oder welche bei unmerklich scheinenden Abweichungen n der Richtigkeit das wirkliche Vorhandensein hinreichender Richtigkeit ırch die Hervorbringung eines noch genügend deutlichen Ausschlages erisen sollen (Bekanntm. vom 12. März 1881):

A. Handelswaagen. I. Gleicharmige Waagen: 0,4 Grm. für je

Ein Aichapparat für Hohlgefässe ist von E. Nienstädt in Berlin (*D. R. P. Nr. 17 967) construirt.

Um die Richtigkeit von Büretten zu prüfen, verwendet W. Ostwald[1]) eine Pipette *A* (Fig. 128) von 2 oder 5 Kubikcentim. Inhalt, deren oberes Rohr über und unter dem Strich eine genaue Theilung hat, welche 0,01 Kubikcentim. ablesen und 0,001 Kubikcentim. schätzen lässt. Unterhalb der zweiten Marke am unteren Rohr der Pipette wird seitlich ein Rohr angeschmolzen, welches durch einen Gummischlauch mit der zu vergleichenden Bürette *B* verbunden wird. Man füllt nun die Bürette und Verbindungsröhren mit Wasser, stellt das Wasser in der Bürette auf Null ein und lässt aus der Pipette das Wasser bis zur unteren Marke ausfliessen. Nun wird Hahn *a* geöffnet, das Wasser in der Bürette genau auf Theilstrich 2 bez. 5 eingestellt und am getheilten Rohr der Pipette das wahre Volumen abgelesen. Die Pipette wird wieder zur unteren Marke entleert und die Messung mit den nächsten 2 bez. 5 Kubikcentim. vorgenommen. Die Correctionstabelle wird schliesslich in der bei Gasbüretten üblichen Weise berechnet.

Fig. 128.



---

100 Grm. (= $^1/_{250}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe 200 Grm. oder weniger beträgt. — 2,0 Grm. für je 1 Kilogrm. (= $^1/_{500}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 200 Grm., aber nicht mehr als 5 Kilogrm. beträgt. — 1,0 Grm. für je 1 Kilogrm. (= $^1/_{1000}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 5 Kilogrm. beträgt.

II. Ungleicharmige Waagen: 1,2 Grm. für je 1 Kilogrm. (= $^1/_{833}$) der grössten zulässigen Last.

III. Laufgewichtswaagen: 2,0 Grm. für je 1 Kilogrm. (= $^1/_{500}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe 200 Kilogrm. oder weniger beträgt. — 1,2 Grm. für je 1 Kilogrm. (= $^1/_{833}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 200 Kilogrm. beträgt.

B. Waagen für besondere Zwecke. I. Präcisionswaagen: 4,0 Milligrm. für je 1 Grm. (= $^1/_{250}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe 20 Grm. und weniger beträgt. — 2,0 Milligrm. für je 1 Grm. (= $^1/_{500}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 20 Grm., aber nicht mehr als 200 Grm. beträgt. — 1,0 Milligrm. für je 1 Grm. (= $^1/_{1000}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 200 Grm., aber nicht mehr als 2 Kilogrm. beträgt. — 0,4 Grm. für 1 Kilogrm. (= $^1/_{2500}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 2 Kilogrm., aber nicht mehr als 5 Kilogrm. beträgt. — 0,2 Grm. für 1 Kilogrm. (= $^1/_{5000}$) der grössten zulässigen Last, wenn dieselbe mehr als 5 Kilogrm. beträgt.

II. Geringere Waagen: a) Waagen für Eisenbahnpassagier-Gepäck und Waagen für Postpäckereien ohne angegebenen Werth. 200 Grm. bei Waagen für Eisenbahnpassagier-Gepäck und 100 Grm. bei Waagen für Postpäckereien ohne angegebenen Werth. — b) Hökerwaagen. 8 Grm. für je 1 Kilogrm. (= $^1/_{125}$) der grössten zulässigen Last.

1) Journ. für prakt. Chemie 25 S. 452.

A. Schulze[1]) bestimmte die Ausdehnung der wichtigsten rirflüssigkeiten durch die Wärme. Nachfolgende Tabelle ält die Correction für 1 Kubikcentim. Flüssigkeit in 0,001 Kubikim., welche mit der abgelesenen Anzahl Kubikcentimeter multipliwerden muss:

pe- ur	Normal-Oxal-säure	Normal-Salzsäure	Normal-Salpeter-säure	Normal-Schwefel-säure	Normal Kohlen-saures Natrium	Normal-Natron-lauge	Wasser in Glas
	+1,8	+1,7	+2,6	+2,5	+2,6	+2,8	+0,9
	1,7	1,6	2,5	2,4	2,5	2,6	0,9
	1,6	1,5	2,3	2,2	2,3	2,4	0,9
	1,5	1,4	2,1	2,1	2,1	2,2	0,9
	1,4	1,3	1,9	1,9	1,9	2,0	0,8
	1,3	1,2	1,7	1,7	1,7	1,8	0,8
	1,2	1,1	1,5	1,5	1,5	1,6	0,7
	1,0	0,9	1,3	1,3	1,3	1,4	0,7
	0,8	0,8	1,1	1,1	1,1	1,1	0,6
	0,7	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9	0,5
	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3
	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	−0,1	−0,1	−0,1	−0,1	−0,1	−0,1	−0,1
	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2
	0,6	0,5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,4
	0,8	0,7	1,0	1,0	0,9	1,0	0,6
	1,0	0,9	1,2	1,2	1,2	1,3	0,8
	1,3	1,2	1,5	1,5	1,5	1,6	1,0
	1,6	1,4	1,8	1,8	1,8	1,9	1,2

A. W. Hofmann[2]) beschreibt eine Anzahl Apparate für lesungsversuche.

Bücher: Cl. Winkler[3]) gibt einen sehr empfehlenswerthen ss der Maassanalyse.

G. Heppe[4]) stellte die chemischen Reactionen zusammen. Ref. absolut keinen Unterschied zwischen der vorliegenden angeb- 2. Ausgabe und der i. J. 1875 erschienenen 1. entdecken kann, diese wohl nur ein unveränderter Abdruck der 1. Auflage , was noch wahrscheinlicher, der, lediglich mit neuem Titelt versehene, auf Lager gebliebene Vorrath derselben.)

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 167.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. *2656.

3) Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System Cl. Winkler (Freiberg 1883).

4) Die chemischen Reaktionen der wichtigsten anorgahen und organischen Stoffe. Tabellen in alphabetischer Ordnung Gebrauche beim Arbeiten im Laboratorium. Von Gustav Heppe. te Ausgabe. Preis 12 M. (Leipzig, Verlag von Ch. E. Ko[illegible] 1882.)

B. Kohlmann und F. Frerichs[1]) geben Rechentafeln zur quantitativen Analyse; — C. Arnold[2]) stellte analytische Tabellen auf; — beide Bücher entsprechen ihrem Zweck.

Statistik.

Ein- und Ausfuhr von Chemikalien für die Zeit vom 1. Januar bis Ende Juni 1882 und 1881 (vgl. J. 1881. 979).

Gegenstände	Einfuhr in 100 Kilogrm.		Ausfuhr in 100 Kilogrm.	
	1. Januar 1882 bis Ende Juni 1882	1. Januar 1881 bis Ende Juni 1881	1. Januar 1882 bis Ende Juni 1882	1. Januar 1881 bis Ende Juni 1881
Aetznatron	30 283	20 194	1 969	1 380
Alaun	2 562	3 052	27 913	15 425
Chlorkalk	28 559	33 043	1 864	1 538
Farbholzextracte	22 658	17 774	2 222	1 633
Gelatine und Leim	7 637	6 699	13 116	10 065
Zündhölzer	1 894	2 485	13 032	11 195
Doppeltkohlensaures Natron	2 086	2 124	643	513
Soda, calcinirte	39 168	38 704	20 368	12 009
Soda, rohe, auch krystallisirte	63 080	86 380	16 394	15 904
Potasche	10 011	9 047	34 520	31 038
Alizarin	37	663	22 692	25 853
Ammoniak, kohlens., Salmiak u. dgl.	4 243	3 742	3 269	3 463
Ammoniak, schwefelsaures	190 451	175 201	627	337
Anilin, Toluidin	1 330	1 791	3 672	3 213
Anilinfarben u. and. Theerfarbstoffe	3 018	2 409	14 293	12 346
Baryt, künstlicher (Barytsalze)	609	2 194	25 024	41 690
Bleiweiss, Zinkoxyd (Zinkweiss)	14 529	18 154	63 045	62 345
Chinarinde	11 561	10 483	41	67
Cochenille	677	1 147	293	374
Blauholz	179 692	162 616	36 526	37 427
Gelbholz	31 138	25 669	5 131	4 454
Rothholz	37 705	49 446	8 824	8 619
Glycerin und Glycerinlauge	30 693	24 156	13 356	13 320
Indigo	10 528	10 659	2 813	2 698
Kali, chromsaures	10 892	19 503	1 133	1 513
Kali, schwefels. und Chlorkalium	3 542	9 081	464 722	319 591
Knochenkohle	193 680	88 174	16 521	26 682
Knochenmehl	88 266	58 082	7 358	7 197
Krapp, auch gemahlen	3 208	3 547	1 685	1 686
Kreide, geschlemmt und gemahlen	37 909	38 311	48 160	38 438

1) Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse. (Leipzig 1882.) Preis 3 M.

2) Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Besonders zum Gebrauche für Studirende. (Hannover 1882.)

Gegenstände	Einfuhr in 100 Kilogrm.		Ausfuhr in 100 Kilogrm.	
	1. Januar 1882 bis Ende Juni 1882	1. Januar 1881 bis Ende Juni 1881	1. Januar 1882 bis Ende Juni 1882	1. Januar 1881 bis Ende Juni 1881
wasser	33 633	35 029	163 618	144 844
schwefels. (Glaubersalz) .	7 572	8 023	25 028	27 443
peter	686 662	484 745	13 257	4 367
Salpeter	23 106	62 286	29 637	31 076
e	4 478	6 987	33 923	30 745
ulver	128	608	9 470	14 736
l	47 995	30 166	2 139	1 259
lsäure	33 997	47 847	44 281	37 306
osphate	89 839	81 859	33 625	34 906
nöl und anderes Harzöl .	29 983	27 176	7 495	7 185
rin	1 331	1 193	28 085	27 971
aller Art	3 724	3 698	26 493	21 333
e, trockene und teigartige	5 368	4 608	314	45
in	17 612	12 885	796	915
insäure	290	269	6 209	6 157
ke und Gerberlohe . . .	352 509	327 920	19 964	25 989
uk und Guttapercha, roh ereinigt	10 392	9 315	709	480
lber	2 094	1 807	32	26
(Baumöl)	54 070	68 327	1 844	2 162
. . . .	171 012	170 052	860	588
Rapsöl	934	808	39 239	53 313
festes	41 648	38 577	38 711	22 696
ssöl, festes	7 999	13 522	2 797	1 500
von Schweinen u. Gänsen	141 638	209 607	129	101
Palmitin u. dergl. . . .	33 108	17 478	17 710	12 398
eck, Fischthran	45 398	42 499	958	799
. . . .	26 515	41 434	3 911	2 493
m	1413 599	1531 722	5 003	3 183
. . . .	123 542	87 984	61 494	56 167
. . . .	10 907	8 688	90 258	56 076
(Bergtheer)	61 144	52 347	87 304	108 052
inharz, Terpentin . . .	230 441	180 067	29 060	9 160
Harze	9 887	8 781	649	11 772

uf eine Statistik der chemischen Industrie in Spa- mag verwiesen werden.

Grüneberg[2]) gibt sehr beachtenswerthe Mittheilungen über emische Industrie im Orient.

m 5. Oct. 1881 waren im deutschen Reich an Gewerbe- ben, welche mechanische Kraft verwenden, vorhanden:

Dingl. polyt. Journ. 244 S. 460.

Chem. Industrie 1882 S. 220.

Gewerbegruppen	Betriebe mit je 1—5	6—50	51—200	über
	Beamten und Arbeitern			
Bergbau, Hütten- und Salinenwesen	492	1210	742	[illegible]
Industrie der Steine und Erden . .	7344	5448	590	[illegible]
Metallverarbeitung	1019	1933	532	[illegible]
Maschinen, Werkzeuge und dergl. .	679	1898	549	[illegible]
Chemische Industrie	396	647	152	[illegible]
Industrie der Heiz- und Leuchtstoffe	1329	734	85	[illegible]
Textilindustrie	1082	2896	1501	[illegible]
Papier und Leder	1008	1380	329	63
Industrie der Holz- und Schnitzstoffe	3810	1910	255	70
Nahrungs- und Genussmittel . . .	40444	5356	815	82
Bekleidung und Reinigung . . .	226	444	158	13
Baugewerbe	1102	1899	305	35
Polygraphische Gewerbe	147	841	158	14
Künstlerische Betriebe	11	21	4	—
insgesammt	59080	26617	6175	1673

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Alkohole.

Englisches Methylenchlorid. Nach Richardson ist das Methylenchlorid dem Chloroform vorzuziehen, eine Angabe, welche zwar von anderen Aerzten nicht bestätigt wurde, aber doch die mehrfache Verwendung des Methylenchlorides veranlasst hat. M. C. Traub[1]) untersuchte nun ein derartiges englisches Präparat von Robinson u. Comp. in London, welches als Bichloride of Methylene, CH_2Cl_2, in den Handel gebracht wird. Es ergab sich, dass das Robbinson'sche Methylenchlorid mit einem Präparate der Formel CH_2Cl_2 nichts als den Namen gemein hat, dass es als nichts anderes zu betrachten ist, denn als Chloroform, welches durch Alkoholzusatz auf ein dem Methylenchlorid nahekommendes spec. Gew. gebracht wurde.

Reines Chloroform[2]). Yvon hat ein neues Mittel angegeben zur Prüfung des Chloroforms auf Reinheit von Zersetzungsprodukten des Alkohols durch Chlor und zwar besteht dasselbe in einer stark alkalisch gemachten Lösung von übermangansaurem Kali, die von unreinem Chloroform alsbald entfärbt oder vielmehr grün gefärbt werden soll. Ein besonders als Anästheticum anzuwendendes Chloroform soll man nach ihm durch wiederholtes Schütteln mit obiger Lösung, bis dahin, dass diese nicht mehr entfärbt wird, Trocknen mit kohlensaurem Kali und Destilliren darstellen. — Clork und Dott erklären diese Probe für unbrauchbar, die Reduction des übermangansauren Kalis finde nicht sowohl oder nicht nur durch die chlorhaltigen Zersetzungsprodukte des Alkohols statt, als vielmehr durch den Alkohol selbst, den man jetzt dem absoluten Chloroform stets zuzusetzen pflege, um dasselbe im Lichte haltbarer zu machen. Clork fand, dass Chloroform, nach Yvon's Angabe gereinigt, trotzdem einen schlechten Geruch hatte und mit concentrirter reiner Schwefelsäure geschüttelt, letztere tief braun färbte, zum Zeichen, dass es noch Un-

---

1) Pharm. Centralh. 1882 S. 401.

2) Pharm. Journ. and Transact. Nr. 609 u. 612; Archiv der Pharm. 220 S. 374.

reinigkeiten enthielt, die vom übermangansauren Kali nicht zerstört waren. — Redwood vermuthet, dass die Geneigtheit des Chloroforms, im Lichte sich zu zersetzen, durch eine zur Reinigung desselben verwendete salpetersäurehaltige Schwefelsäure verursacht würde, aber Dott behauptet, dass absolutes Chloroform, d. h. solches ohne den schützenden Alkoholzusatz, immer durch Licht leicht zersetzbar sei, auch wenn man bei der Darstellung vollkommen reine Schwefelsäure angewendet habe.

Herstellung von Jodoform. Nach R. Rother[1]) liefert reinster Alkohol nur $^1/_8$ des verwendeten Jodes an Jodoform, Acetonhaltiger Holzgeist bis zu $^1/_3$ der theoretischen Ausbeute, da Alkohol ausser der allein Jodoform bildenden Methylgruppe noch einen auf Kosten des Jodes sich zu Ameisensäure oxydirenden Rest enthält. Aceton gebraucht für die gleiche Reaction entsprechend weniger Jod. Leitet man dagegen langsam Chlor durch die Flüssigkeit, oder fügt man allmählich eine Lösung von 2 Th. Brom und 1 Th. Bromkalium in 16 Th. Wasser hinzu, so wird fast alles Jod in Jodoform übergeführt. In entsprechender Weise kann auch unterchlorigsaures Natrium verwendet werden.

Zur Herstellung von Jodoform sind ferner folgende Verfahren vorgeschlagen[2]): Pariser pharm. Gesellschaft: 2 Kaliumcarbonat, 2 Jod, 5 Alkohol von 90° Tr. und 15 Wasser. Man erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung, setzt 0,5 Jod zu, erwärmt wieder und setzt den Zusatz so lange fort, bis eine hellbraune Färbung eingetreten ist. Hierauf wird mit 1 oder 2 Tropfen Aetzkalilösung entfärbt. — Bouchariat: 100 Jod, 100 Kaliumbicarbonat, 1200 Wasser, 250 Alkohol werden in einem langhalsigen Kolben mit aufgesetztem Glasrohr auf dem Wasserbad erwärmt (80°). Sobald das Gemisch entfärbt ist, werden 25, 20, 10 Th. Jod zugesetzt, indem man vor jedem neuen Zusatze wartet, bis das Gemisch wieder entfärbt ist; zuletzt wird, wenn nöthig, mit einigen Tropfen Aetzkalilösung entfärbt. — Filhol: 200 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat werden im Kolben mit Glasrohr in 1000 Wasser gelöst, 100 Alkohol zugesetzt, hierauf bis 60 bis 70° erhitzt und allmählich 100 Th. Jod, in Portionen von 10 zu 10, zugesetzt. Nachdem das Gemisch farblos geworden, lässt man 3 bis 4 Stunden abkühlen, filtrirt das Jodoform ab und gibt das Filtrat wieder in den Kolben, setzt 200 Natriumcarbonat, 100 Alkohol zu, erhitzt auf 70° und leitet einen mässigen Strom Chlorgas hindurch, so lange, als Jod ausgeschieden wird und die braune Flüssigkeit hierauf wieder farblos geworden ist. Ein kleiner Ueberschuss Chlor schadet nichts. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt ab und prüft das Filtrat mit Chlorwasser, ob die Zersetzung vollständig ist. Sollten noch Jodverbindungen im Filtrat enthalten sein, so wiederholt man die letzte Behandlung mit Chlor noch einmal, setzt aber vorher nur 20 Th. Natriumcarbonat und 10 Th. Al-

1) Pharmacist, Febr. 1882; Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 199.
2) Chemist, Juli 1882; Pharm. Centralh. 1882 S. 419.

kohol zu. — Cornelis und Gille: 8 Th. Jodkalium werden in 100 Th. 90proc. Alkohol gelöst, auf 35 bis 40⁰ erwärmt und Chlorkalklösung in kleinen Mengen zugesetzt, bis keine Färbung mehr eintritt. Nach dem Abkühlen zieht man mit kochendem Alkohol von 90⁰ Tr. aus und lässt krystallisiren.

Nach F. Beilstein[1]) gibt das von Claus vorgeschlagene Verfahren der Herstellung des Propylens durch Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub sehr schlechte Ausbeute. Verfasser empfiehlt dagegen, in einen geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3 Th. Phosphorsäureanhydrid zu bringen und durch einen Scheidetrichter allmählich 4 Th. Propylalkohol eintröpfeln zu lassen. Die Reaction ist anfangs sehr heftig und muss daher der Zusatz des Alkohols sehr langsam erfolgen. Der Kolben wird abgekühlt und der Inhalt von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, um das Zusammenbacken der gebildeten Phosphorsäure möglichst aufzuheben. Zuletzt kann der Zusatz des Alkohols rascher erfolgen und schliesslich kocht man, so lange noch Propylen entweicht. Natürlich ist das Gas in passender Weise zu reinigen. Verbindet man den Rückflusskühler mit einer leeren, gut gekühlten Flasche, so kann man einen Theil des nicht verbrauchten Alkohols wieder gewinnen.

Zur Gewinnung von Butylalkohol und Buttersäure wird nach A. Fitz[2]) die Gährflüssigkeit aus 6 Liter Wasser, 180 Grm. Glycerin, 0,1 Grm. phosphorsaures Kalium, 0,02 Grm. schwefelsaures Magnesium, 1 Grm. Salmiak und 30 Grm. reines kohlensaures Calcium auf 110⁰ erhitzt und nach dem Erkalten mit reiner Aussaat von Bacillus butylicus versehen. Die Gährung dauert 21 Tage. Bei Verwendung von Rohrzucker werden 180 Grm. Zucker und 70 Grm. kohlensaures Calcium genommen. Aus je 100 Th. Glycerin, Mannit oder Zucker werden so gewonnen:

	Glycerin	Mannit	Zucker
Butylalkohol	8,1	10,2	0,5
Buttersäure	17,4	35,4	42,5
Milchsäure	1,7	0,4	0,3
Bernsteinsäure	—	0,01	Spur
Trimethylenalkohol	3,4	—	—

Organische Säuren.

Ameisensäure. Versetzt man nach Lorin[3]) bei 108⁰ 1 Aeq. Glycerin mit 1 Aeq. gewöhnlicher Oxalsäure in kleinen Antheilen, in-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1498.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 868.
3) Bullet. de la Soc. chim. 37 S. 104; Compt. rend. 93 S. 1143; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 928.

dem man jedesmal die Gasentwicklung zu Ende kommen lässt, so wird anfänglich mehr Wasser frei, als der entwickelten Kohlensäure und dem bei der Aetherifikation abgespaltenen Wasser entspricht: die Oxalsäure gibt also zunächst einfach Krystallwasser ab. Später hört die Wasser- und die Ameisensäureentwicklung fast gänzlich auf, obgleich noch viel Kohlensäure frei wird, und schliesslich ist das entwichene Wasser genau dem Krystallwasser plus dem bei der Aetherification gebildeten gleich, indem etwa 91 Proc. der Ameisensäure vom Glycerin gebunden werden. Dieselben Erscheinungen treten bei weiteren Zusätzen auf: die Oxalsäure verdrängt einen Theil der gebundenen Ameisensäure, die neu gebildete entweicht zum Theil, theils wird sie vom Glycerin aufgenommen; beim dritten Zusatz ist das Glycerin fast völlig gesättigt, 43 Grm. Ameisensäure sind dabei frei geworden; beim vierten Zusatz entsteht aus 1 Aeq. Oxalsäure genau 1 Aeq. Ameisensäure und das Krystallwasser. Nach 6 Zusätzen entsprach die fehlende und ebenso die im Rückstand verbliebene Ameisensäure einem Sesquiformin, oder einem Gemisch von Mono- und Diformin. Während die anfänglich übergehende Ameisensäure unter 56,1 Proc. enthielt (56,1 Proc. entspricht der Formel $CH_2O_2 + 2H_2O$), war sie beim dritten und vierten Zusatz 62,5 bez. 61procentig. Lässt man mehrere Aeq. Oxalsäure auf einmal auf 1 Aeq. Glycerin wirken, so wird der Process complicirter, weil gleichzeitig etwa 1 Proc. Kohlenoxyd entwickelt und besonders anfangs etwas Oxalsäure mit fortgeführt wird. Bei 5 Aeq. Oxalsäure entsprach die gebundene Ameisensäure im Rückstand einem Poly- (vorherrschend Di-) Formin. 10 Aeq. Oxalsäure (1250 Grm.) mit einem Male zu 1 Aeq. Glycerin gaben 595 Grm. Ameisensäure von 44,6 Proc.; 10 Aeq. Oxalsäure zum Rückstand gefügt, lieferten 667 Grm. von 54,7 Proc., nochmals 10 Aeq. gaben 656 Grm. von 63,4 Proc. Aus 24 Aeq. Oxalsäure (302,4 Grm.) mit 200 Grm. Glycerin entstanden über freiem Feuer 1941 Grm. Ameisensäure von 54,8 Proc.; 107 Aeq. trockner Oxalsäure in mehreren Antheilen mit 2 Aeq. Glycerin im Oelbad vermischt, gaben 5090 Grm. Ameisensäure von 92,3 Proc. 73,6 Aeq. (= 1008 Grm.) Oxalsäure auf 10 Grm. Glycerin gaben 631 Grm. Ameisensäure von 49,2 Proc. Das entweichende Gas enthielt anfangs 15, gegen Ende 4,5 Proc. Kohlenoxyd, während ohne Zusatz von Glycerin 467 Grm. von 13,85 Proc. entstanden und das Gas 45 Proc. Kohlenoxyd aufwies. 146 Aeq. (= 2000 Grm.) Oxalsäure mit 10 Grm. Glycerin lieferten 1216 Grm. Ameisensäure von 47 Proc. 368 Aequivalent Oxalsäure auf 2 Grm. Glycerin gaben 587 Grm. Ameisensäure von 30 Proc., d. h. 70 Proc. der theoretischen Ausbeute und doppelt so viel, als ohne Glycerin erhalten wurde: das Gas enthielt anfangs 30 bis schliesslich 17 Proc. Kohlenoxyd. — Zur Darstellung krystallisirbarer Ameisensäure gibt man auf 50 Grm. Formin (Rückstand früherer Darstellungen) im Oelbade mit einem Male 630 Grm. trockner Oxalsäure und erhitzt 2 Stunden im Oelbad: es entstehen 291 Grm. Ameisensäure von 98 Proc., welche durch Ausfrierenlassen weiter concentrirt wird. Wird trockne Oxal-

äure für sich erhitzt, so destillirt mehr als $^2/_3$ der theoretischen Menge Ameisensäure über, welche (von etwas Oxalsäure befreit) der Formel $CH_2O_2 + {}^3/_4H_2O$ entspricht. Aus den Versuchen ergibt sich, dass mit den Mengenverhältnissen zwischen Oxalsäure und Glycerin die Zersetzung der Oxalsäure und die Stärke der Ameisensäure schwankt, und dass das Endprodukt ein Polyformin und zwar ein Mono- oder Diformin oder ein Gemisch beider je nach den Versuchsbedingungen ist (vergl. J. 1881. 397).

Essigsäure. Bei dem liegenden Essigbilder von N. Heimsoeth in Ehrenfeld (*D. R. P. Nr. 15 938) geht durch die Mitte der Fassböden eine hölzerne Welle, auf welcher eine aus Latten hergestellte Trommel sitzt. — F. Michaëlis in Luxemburg (*D. R. P. Nr. 17 389 u. 17 394) beschreibt unwesentliche Abänderungen seiner Eintauchessigbilder (vgl. J. 1881. 398).

Zum Umwandeln des Alkoholes in Essig oder zum Reifen von Cognac und sonstigen Spirituosen sollen nach E. Luck in London (*D. R. P. Nr. 19 280) statt der Korbgeflechte, an welche diese Flüssigkeiten herunterrieseln, während Luft entgegengeführt wird, Schnüre, Bänder oder Gewebe verwendet werden [1]).

Zum Füllen der Essigbilder empfiehlt J. Bersch [2]) Korkabfälle als weit besser wie Holzspäne u. dgl.

Um Essig zu concentriren, wollen Gebrüder Buck in Lübeck (D. R. P. Nr. 17 946) in einen gläsernen Behälter zwei Glasgefässe schieben, von denen das eine mit Essig, das andere mit Chlorcalcium gefüllt ist. Letzteres soll dem Essig Wasser entziehen.

Zur Herstellung von Essigsäure will H. Biggs (Engl. P. 1880. Nr. 3731) rohen Holzessig im Vacuum destilliren. — C. M. Stillwell [3]) beschreibt die bekannte Destillation des Holzes und Herstellung von essigsaurem Calcium, mit besonderem Hinweis auf Wagner's [4]) Angaben (vgl. J. 1880. 417).

Zur Gewinnung von essigsaurem Natrium will W. G. Forster in London (Engl. P. 1881. Nr. 1424) rohes essigsaures Calcium aus Holzessig mit Salzsäure und Alkohol destilliren, den gebildeten Essigäther durch Fractionen reinigen, dann mit Kalk zersetzen, wobei der freigewordene Alkohol wiedergewonnen wird, das essigsaure Calcium aber mit schwefelsaurem Natrium schmelzen, um schliesslich durch Auslaugen reines essigsaures Natrium zu erhalten.

Auf Grund umfassender Versuche empfiehlt Th. Poleck [5]) zur Herstellung von Aluminiumacetatlösung 300 Th. schwefelsaures Aluminium in 800 Th. Wasser zu lösen und mit 360 Th. verdünnter Essigsäure zu versetzen, ferner 130 Th. gefälltes kohlensaures Calcium,

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *28; 246 S. *193.
2) Oesterr. Liqueurfabr. 1882 S. 3.
3) Oil and paint rev. 1882. 2 S. 7.
4) R. Wagner: Handbuch der chemischen Technologie S. 732.
5) Archiv der Pharm. 220 S. 257.

mit 200 Th. Wasser angerieben, allmählich der ersten Lösung zuzufügen. Man lässt 24 Stunden unter Umrühren stehen, presst den Niederschlag ab, lässt absetzen und filtrirt. Zwei auf diese Weise dargestellte Präparate hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
$Al_2(C_2H_3O_2)_4(OH)_2$	7,76 Proc.	7,69 Proc.
Al_2O_3	0,47	0,23
$CaSO_4$	0,31	0,33
Specifisches Gewicht . . .	1,0457	1,0455

Buttersaures Calcium krystallisirt nach O. Hecht[1]) zwischen 6 und 80° immer mit 1 Mol. H_2O. 100 Th. Wasser lösen wasserfreies Calciumbutyrat:

bei 0°	19,40 Th.	bei 50°	15,39 Th.
5°	18,94	55°	15,20
10°	18,48	60°	15,05
15°	18,02	65°	15,00
20°	17,56	70°	15,00
25°	17,11	75°	15,00
30°	16,67	80°	15,00
35°	16,27	85°	15,04
40°	15,92	90°	15,10
45°	15,64	95°	15,30
		100°	15,81

Valeriansäure hat A. Renard[2]) in den Destillationsprodukten des Colophoniums (vgl. J. 1881. 407) nachgewiesen; ausserdem einen zwischen 129 und 132° siedenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14}.

Umbellulsäure, $H.C_{11}H_{21}O_2$, haben J. M. Stillmann und E. C. O'Neill[3]) aus dem Fette des Kernes der Frucht des California Bay-tree abgeschieden. Die Kerne dieses Baumes enthalten 59 Proc. eines weissen, bei 31° schmelzenden, unangenehm schmeckenden Fettes.

Herstellung von Oxalsäure. Nach V. Merz[4]) erhält man durch rasches Erhitzen von ameisensaurem Natrium bis über 400° unter möglichstem Ausschluss der Luft eine Salzmasse, welche neben Carbonat 70 Proc. und mehr Oxalat enthält. Bei niedriger Temperatur wird mehr Carbonat gebildet. Ameisensaures Kalium verhält sich ähnlich, ameisensaures Calcium, Bayrum und Magnesium geben nur Carbonat. Es ist sehr wohl möglich, dass die synthetische Herstellung von ameisensaurem Natrium mittels Kohlenoxyd (vgl. J. 1880. 433) und die Ueberführung desselben in Oxalat zur Herstellung von Oxalsäure vortheilhafter ist als die bisherige aus Sägespänen und Aetzkali. — Erwärmt man nach J. Galletly[5]) Paraffinöl von 0,80 spec. Gew. mit seiner 20fachen

1) Liebig's Annal. 213 S. 65.
2) Compt. rend. 94 S. 1652; 95 S. 141.
3) Americ. chem. Journ. 4 S. 206.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1513
5) Chemic. News 44 S. 284.

Raummenge Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., so erhält man durch Verdunstung der unteren Schicht Krystalle von reiner Oxalsäure.

Zur Herstellung von Milchsäure werden nach H. Kiliani[1]) 500 Grm. Rohrzucker mit 250 Kubikcentim. Wasser und 10 Kubikcentim. Schwefelsäure in einer etwa 2 Liter fassenden Flasche 3 Stunden lang auf 50 erhitzt. Zu der so erhaltenen farblosen oder höchstens schwach gelblichen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 Kubikcentim. einer Natronlauge, welche durch Auflösen von 1 Th. Aetznatron in 1 Th. Wasser erhalten wurde, in Absätzen von je 50 Kubikcentim. gegeben. Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an und eine neue Portion soll erst dann zugegeben werden, wenn durch Umschwenken die Mischung völlig gleichartig geworden ist. Während des Zusatzes der Lauge kühlt man zweckmässig die Flasche mit kaltem Wasser ab. Die Mischung färbt sich bald und bei zu raschem Zusatze der Lauge kann die Wärmeentwickelung so gross werden, dass die Flüssigkeit fast in's Kochen kommt. Die Ausbeute scheint zwar durch einen solchen Zwischenfall in keiner Weise beeinträchtigt zu werden, doch bilden sich dabei stärker gefärbte Produkte und das erhaltene Zinksalz ist weniger rein. Schliesslich erwärmt man die Mischung auf 60 bis 70°, bis eine Probe, im kochenden Wasserbade mit Fehling'scher Lösung erwärmt, diese ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur mehr grün färbt. In die erkaltete Mischung lässt man die berechnete Menge einer Schwefelsäure einfliessen, welche durch Vermischen von 3 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser erhalten und durch Titration auf die verwendete Natronlauge eingestellt wurde. Sobald die saure Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wirft man einen Glaubersalzkrystall in dieselbe und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Krystallkruste gebildet hat, welche durch rasches Umschütteln loszulösen ist. Abkühlung und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet. Lässt man hierauf die Mischung noch 12 bis 24 Stunden ruhig stehen, so erscheint der Inhalt der Flasche als ein Krystallkuchen, der von rother Flüssigkeit durchtränkt ist. Dann gibt man unter Umschütteln 93procentigen Weingeist hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr erfolgt. Das ausgeschiedene Glaubersalz wird mittels eines Saugfilters von der alkoholischen Lösung getrennt und kann mit wenig Weingeist völlig ausgewaschen werden. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird mit kohlensaurem Zink im Wasserbade neutralisirt, kochend heiss filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt. Die Krystallisation beginnt in der Regel sofort nach dem Erkalten und ist nach etwa 36stündigem Stehen der Lösung beendigt. Das so erhaltene milchsaure Zink kann man durch Absaugen und namentlich scharfes Abpressen leicht so weit von der Mutterlauge befreien, dass es nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. Das Gewicht der Krystallisation beträgt 30

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 136 und 699.

bis 40 Proc. des angewendeten Zuckers und liefert die concentrirte Mutterlauge noch eine weitere Menge Zinksalz. Sollte eine Probe der Mutterlauge dieser 2. Krystallisation beim Schütteln mit Aether an den letzteren freie Milchsäure abgeben, so kocht man die Hälfte derselben nochmals mit überschüssigem Zinkcarbonat, um dann nach Vereinigung des Filtrates mit der anderen Hälfte noch eine Krystallisation zu erhalten.

Ch. E. Avery in Boston (Engl. P. 1881 Nr. 3137) will zu gleichem Zweck Stärkezuckerlösung mit stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen und Milchsäureferment versetzt unter Zusatz von Kreide gähren lassen.

Zur Herstellung von Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Gährung werden nach F. König[1]) 2 Kilogrm. Weinsäure in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 Liter verdünnt; man fügt noch die Lösungen von 20 Grm. Kaliumphosphat, 10 Grm. Magnesiumsulfat und wenige Gramme Chlorcalcium zu und versetzt die Flüssigkeit mit etwa 20 Kubikcentim. einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man leicht durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das 5fache Volum und Stehenlassen erhält; nach wenigen Tagen ist sie trübe geworden und wimmelt von Bacterien. Man überlässt die Masse bei möglichst beschränktem Luftzutritt und der Temperatur von 25 bis 30° sich selbst, bis die schwache Gasentwicklung aufhört und in der Flüssigkeit sich keine Weinsäure mehr nachweisen lässt, was nach 6 bis 8 Wochen der Fall ist. Alsdann wird die nicht filtrirbare Flüssigkeit eingedampft, bis das Ammoniumcarbonat verjagt ist, mit Eiweiss geklärt und unter Zusatz von Kalkmilch so lange gekocht, bis eine bleibende alkalische Reaction eingetreten und das reichlich sich entwickelnde Ammoniak verdampft ist. Nach dem Erkalten wird der bernsteinsaure Kalk abgepresst, mit Schwefelsäure zersetzt und die Bernsteinsäure auf bekannte Weise erhalten und gereinigt. Aus 2 Kilogrm. Weinsäure erhält man auf diese Weise über 500 Grm. reine Bernsteinsäure (vergl. J. 1881. 401).

Gewinnung von Weinstein aus Drusen. Nach L. Erckmann in Alzey (D. R. P. Nr. 19 770) wird die Drusenmasse (das Geläger), mit Wasser verdünnt, in eine mit Dampf geheizte Schleuder gebracht. Die Hefezellen setzen sich fest an die Wand der Schleuder ab, die abgeschleuderte Weinsteinlösung wird zur Krystallisation verdampft.

Löslichkeit der Weinsäure. Nach E. Leidie[2]) hat die Rechtsweinsäure genau dieselbe Löslichkeit in Wasser als die Linksweinsäure, die der Traubensäure ist wesentlich geringer. 100 Th. Wasser lösen:

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 172.
2) Compt. rend. 95 S. 87.

Grad	Rechts- und Links-Weinsäure Grm.	Traubensäure Anhydrid Grm.	Traubensäure Hydrat Grm.
0	115,04	8,16	9,23
5	120,00	10,05	11,37
10	125,72	12,32	14,00
15	132,20	14,97	17,07
20	139,44	18,00	20,60
25	147,44	21,41	24,61
30	156,20	25,20	29,10
35	165,72	29,37	34,09
40	176,00	37,00	43,32
45	185,06	43,31	51,16
50	195,00	50,00	59,54
55	205,83	57,07	68,54
60	217,55	64,52	78,33
65	230,16	72,35	88,73
70	243,66	80,56	99,88
75	258,05	89,15	111,81
80	273,33	98,12	124,56
85	289,50	107,47	138,19
90	306,56	117,20	152,74
95	324,51	127,31	168,30
100	343,35	137,80	184,91

Bestimmung der Weinsäure im Weinstein und der nhefe. P. Carles[1]) macht von Weinstein zunächst eine acidische Bestimmung, dann nach der Veraschung einer neuen Probe eine imetrische Bestimmung der löslichen Salze. Die Säurebestimmung richt der Hälfte der als Weinstein vorhandenen Weinsäure, die imetrische Bestimmung ergibt die Gesammtmenge des dem Weinstein rechenden kohlensauren Kaliums. Ist weinsaures Calcium zugegen, handelt man mit einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure Wasser, filtrirt und neutralisirt mit Ammoniak. Das ausfallende umtartrat wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen (vergl. J. . 505).

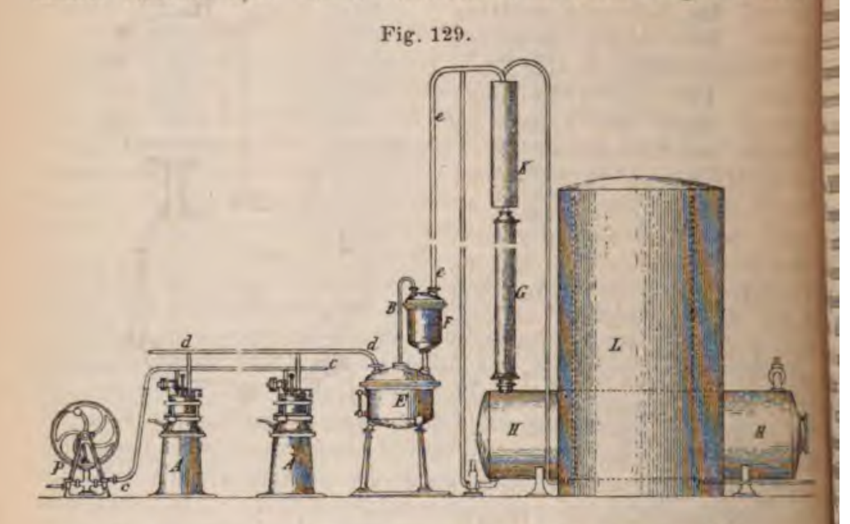
Herstellung von Cyanverbindungen. Nach V. Alder ien (D. R. P. Nr. 18 945) gelingt die Ueberführung der Alkalien alkalischen Erden leicht, wenn man die Gemische derselben mit e, bei Sulfaten und Sulfiden erforderlichenfalls auch mit Kalk, im stoff glüht, welchem Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd beige-t ist. Die Reaction wird begünstigt durch Zusatz von Eisen, Man- Nickel oder einem anderen Metall, welches den Kohlenstoff zu n und zu übertragen vermag, bezieh. den Schwefel bindet. Bei endung eines löslichen Salzes wird aus diesem mit Wasser und n Holzkohlenpulver, Graphit, Kokspulver oder Sägemehl eine artige Flüssigkeit hergestellt, in welche erbsen- bis faustgrosse ke von Holz, Kohle u. dgl. eingetragen werden, so dass die flüssige e einen Ueberzug auf den Stücken bildet. Unlösliche Verbin-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 604.

dungen werden mit Potasche, Soda, Borax oder mit Theer u. dgl. gemischt, um den Cyan bildenden Gasen eine grosse Oberfläche zu bieten (vgl. J. 1881. 402).

Synthetische Darstellung von Schwefelcyan- und Ferrocyanverbindungen. Nach U. Günzburg und J. Tcherniac in Paris (D. R. P. Nr. 16 005) bedarf man zur Herstellung von Schwefelcyanammonium (vgl. J. 1880. 386) eine ganz aus Eisen construirte Saug- und Druckpumpe *P* (Fig. 129) und eine Anzahl schmiedeeiserner Autoclaven *A*, welche zu $^3/_4$ ihrer Höhe mit Dampfmantel versehen sind. Jeder derselben ist mit einem Flügelrührwerk,

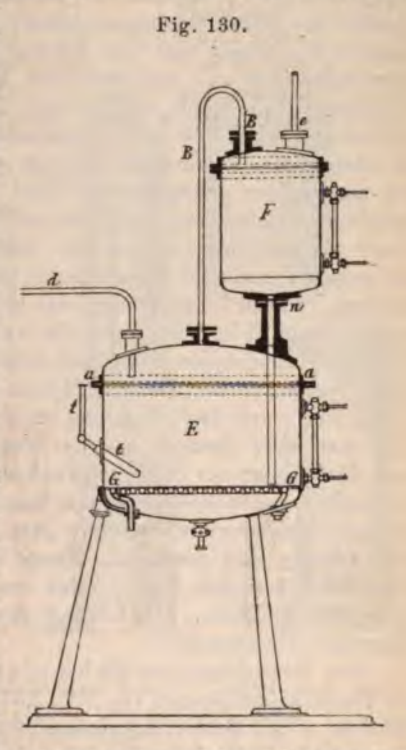
Fig. 129.



einem Manometer, einem Thermometer und 3 Hähnen versehen, wovon der eine den Zufluss der von der Pumpe kommenden Flüssigkeit regelt, der andere den im Autoclaven angehäuften Gasen Ausgang schafft, während der dritte zum Entleeren dient. Die Manometer sind mit einer Röhre versehen, welche in die Flüssigkeit taucht, da sie sonst bald durch Schwefelammonium, welches sich auf ihrer aus Eisen oder Platin hergestellten Membran und den gebogenen Röhren niederschlägt, unbrauchbar würden. Auf dem mit Thermometer *t* und Dampfheizschlange *G* (Fig. 130) versehenen Destillirkolben *E* ist ein cylindrischer Behälter *F* angebracht, der sogen. Ausgiesser, welcher die vollständige Trennung der vom Destillirkolben kommenden Dämpfe und der mechanisch mitgerissenen Lösung zu bewirken hat. Der Deckel dieses Apparates ist mittels Winkelflanschen *a* befestigt, mit zwischengelegter Kautschukisolirung, da die Aluminiumwände des Apparates nicht mit den Winkeleisen in Berührung kommen dürfen. Die Abzugsröhre *B* für die Destillationsprodukte ist mit dem Apparat *E* und dem Ausgiesser *F* vernietet, während die das Zurückfliessen der mitgerissenen

ermittelnde Röhre *n* durch Ringflansche befestigt ist. Die bei
illation frei werdenden Gase entweichen durch Rohr *e*; das
ührt die zu destillirende Mischung von den Autoclaven zu. Die
speist nun durch Rohr *c* die Autoclaven *A* mit Schwefelkohlen-
moniak und einer gewissen Menge ammoniakalischer Flüssig-
welche aus der Conden-
Destillationsprodukte der
lase hervorgehen; sobald
lav seine Füllung erhalten
sein Zulaufhahn geschlos-
das Rührwerk in Gang
Man erhitzt nun mittels
ofmantels, bis das Ther-
120 bis 130° zeigt,
dann den Zulass des
und fährt fort zu rühren,
anometer 15 At. angibt.
ess ist nun nahezu voll-
an hört auf zu rühren,
Ablaufhahn, so dass die
it durch ein bis fast zum
es Autoclaven gehendes
ach dem Destillirkolben *E*
wird, um sie auf 105 bis
erwärmen. Bei dieser
tur zersetzt sich das
kohlenstoffammonium voll-
Schwefelwasserstoff und
yanammonium. Gleich-
d wieder etwas Schwefel-
ff gebildet, der gleichfalls
Dämpfen überdestillirt,

Fig. 130.



s Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff
er bestehen. Es schlägt sich beim Durchgang durch den auf
eln *H* stehenden und eine Kokssäule *K* tragenden Oberflächen-
tor *G* das Schwefelammonium, das Wasser, sowie der Schwefel-
ff nieder, während der Schwefelwasserstoff allein in den Gaso-
eintritt, um später in einem Ofen zu Schwefligsäure verbrannt
h alkalische Laugen absorbirt zu werden. Die Lösungen von
cyanammonium, welche in der Destillirblase bei 105 bis 110°
sind, werden, wenn man Krystalle haben will, bei 125°
pft.

Speisepumpe, Autoclaven und ihre Verbindungen, die Conden-
Behälter *H* und Gasometer werden aus Eisen hergestellt, wel-
dem Ammoniak und Schwefelammonium wenig oder gar nicht
en wird. Der Destillirapparat *F* [illegible] was dazu gehört

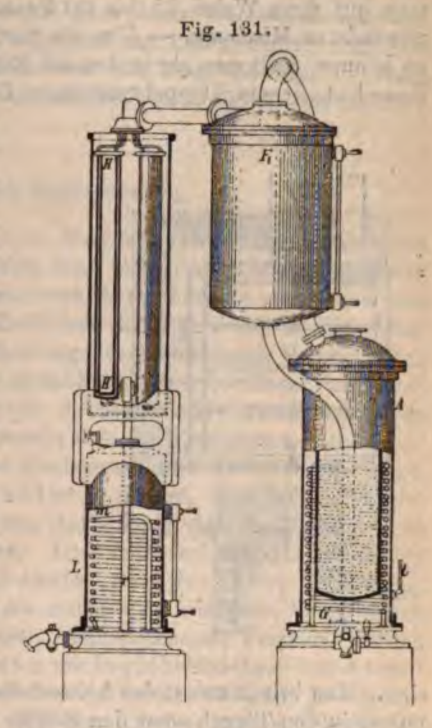
darf dagegen nicht aus Eisen bestehen, wenn man nicht die Lösungen des Schwefelcyanammoniums sehr durch Schwefelcyaneisen verunreinigt haben will. Man erhält dann beim Eindampfen Krystalle, welche an der Luft in Folge der Oxydation der Eisenverbindungen rasch roth werden. Der Grund, warum das Eisen im Destillirapparat so heftig angegriffen wird, liegt in der allmählichen Zersetzung eines kleinen Theiles des Schwefelcyanammoniums in Ammoniak und Schwefelcyanwasserstoff, sobald aus der Lösung sich durch die Destillation das Schwefelammonium, welches dem Eisen gegenüber sozusagen eine schützende Rolle spielt, verflüchtigt. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche frei wird, löst eine entsprechende Menge Eisen auf und bildet ein Eisensalz. Vortheilhafter ist es schon, die Dampfschlange — als den am meisten angegriffenen Theil des Apparates —, aus Zinn herzustellen, welches den Angriffen der Schwefelcyanwasserstoffsäure weit besser als das Eisen widersteht. Immerhin genügen auch dann noch die gelösten geringen Eisenmengen, die erhaltenen Krystalle trübe zu machen. Platin ist zu theuer, das billigere Aluminium bietet aber vollkommene Sicherheit gegen die Angriffe der Schwefelkohlenstoffverbindungen; der Apparat *EF* soll daher aus Aluminium hergestellt werden. Neben grosser Dauerhaftigkeit des Apparates hat dies den Vortheil, dass man fast chemisch reines Schwefelcyanammonium erhält. Will man aber dennoch eiserne Destillirapparate anwenden, so muss man die Lösung des Schwefelcyanammoniums vor dem Eindampfen zur Krystallisation in Behältern von Zinn oder besser von Aluminium mit Schwefelammonium behandeln. Man setzt zu diesem Zweck der erkalteten Lösung eine genügende Menge der aus dem Destillirkolben übergehenden Flüssigkeit hinzu, rührt um und trennt von dem ausgeschiedenen Schwefeleisen. Die Lösung wird in Gefässen aus Zinn oder Zinnlegirungen eingedampft.

Zur Herstellung von Schwefelcyancalcium füllt man einen mit Dampfheizschlangen G_1 (Fig. 131) und Thermometer t versehenen Behälter A mit Schwefelcyanammoniumlösung aus der Destillirblase E (Fig. 129 S. 510), bringt in den eingehängten Seiher eine genügende Menge Kalk, schliesst den Apparat und erhitzt rasch auf 130°. Das entwickelte Ammoniak verdichtet sich im Condensator H und fliesst durch eine Röhre r auf den Boden des mit Kühlschlange m versehenen Behälters L. Der sogen. Ausgiesser F_1 ist auch hier unentbehrlich, da die Lösungen von Schwefelcyancalcium stark schäumen. Das Schwefelcyancalcium fliesst beständig zum Kalkbehälter zurück, während das abgeschiedene Ammoniak zum Condensator H geht.

Schwefelcyankalium wird in offenen cylindrischen Kesseln hergestellt, welche durch offenes Feuer oder Dampf erhitzt werden und mit einem Rührwerk versehen sind. Man versetzt eine concentrirte kochende Lösung von schwefelsaurem Kalium nach und nach mit der entsprechenden Menge der Schwefelcyancalciumlösung, bis die Mischung aufwallt. Das gebildete schwefelsaure Calcium setzt sich bald nieder,

sung des Schwefelcyankaliums wird durch Abgiessen und Aus-
n gewonnen. Sie enthält dann noch etwas Schwefelcyancalcium,
aber beim Krystallisiren des Schwefelcyankaliums in der Mutter-
bleibt. Man kommt jedoch rascher und billiger zum Ziel, wenn
ne kleine Menge kohlensaures Kalium zufügt, welches den Kalk
iederschlägt. Die Lösung
urch Stillstehen geklärt,
bei 125 bis 130° ein-
ft und schliesslich er-
gelassen; hierbei schlägt
les schwefelsaure Kali
und die Lösung enthält
reines Schwefelcyanka-
Letzteres kann durch Ein-
n bei 135 bis 145° in
llen oder als geschmol-
alz bei 250 bis 300° in
Gusseisentiegel erhalten
. Das so hergestellte
elcyankalium enthält
Kalk noch Schweflig-
zwei Verunreinigungen,
es zur Darstellung von
anverbindungen untaug-
chen würden. Das zur
lung von Ferrocyan-
m verwendete Schwefel-
lium soll sehr rein sein,
lich kein Schwefelcyan-
, schwefelsaures Kalium
Vasser enthalten. Das

Fig. 131.

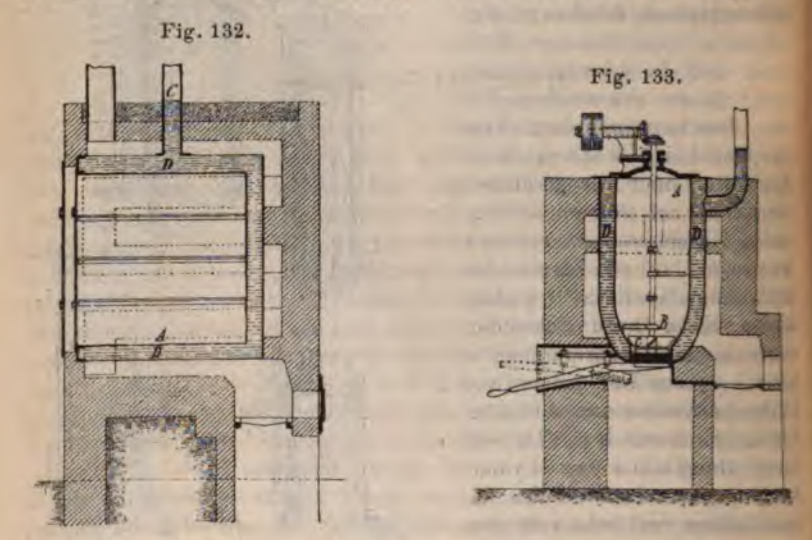


dete Eisenpulver soll aus Eisenfeilspänen hergestellt, aber frei
st und Verunreinigungen sein. Die Entschweflung des Schwefel-
liums fängt dann bei etwa 360° an und hört bei 450° auf.
Fabrikation ist es vortheilhaft, eine gleichmässige Temperatur
0° zu verwenden, höhere Wärmen aber zu vermeiden. Das
elcyankalium wird nun zur vollständigen Entwässerung bei 350°
olzen und mit dem Eisenpulver in eine eiserne Tonne gebracht,
eiserne Kugeln enthält und während des Mischens dicht ver-
en ist, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Das Ge-
vird hierauf rasch in Kessel oder Tiegel gefüllt, die durch Deckel
nd fest verschlossen werden können. Diese Tiegel werden in doppel-
e Kammern *A* (Fig. 132 S. 514) gebracht, bei denen die Zwischen-
D zwischen den Wänden mit Schwefel angefüllt sind, welcher
ein offenes Feuer in lebhaftem Kochen erhalten wird. Diese
rn tragen ein mehrere Meter hohes Rohr *C*. worin

ner, Jahresber. XXVIII.

Schwefeldämpfe verdichten und als Flüssigkeit wieder in die Zwischenräume zurückfliessen, so dass die Temperatur der Kammer beständig auf 450⁰ erhalten wird. Nach mehrstündigem Kochen nimmt man den Tiegel wieder heraus und lässt ihn unter Luftabfluss erkalten. Das Ferrocyankalium wird hierauf in bekannter Art gewonnen und erhält man auf diese Weise 25 bis 30 Proc. Ausbeute vom Gewicht der angewendeten Mischung. — Um die Stoffe auch unvermischt verarbeiten zu können, füllt man sie in den mit Rührwerk *B* (Fig. 133) versehenen Kessel *A*, dessen Doppelwandungen *D* ebenfalls mit Schwefel gefüllt

Fig. 132. Fig. 133.



sind. Man bringt zuerst das heisse Schwefelcyankalium, dann das Eisenpulver in den Tiegel, setzt den Rührer in Gang und hält den Tiegel gut verschlossen. Ist der Process vollendet, so wird am Boden des Tiegels der Verschluss c geöffnet, so dass die Schmelze abfliessen kann.

E. Nölting[1]) spricht sich günstig über dieses Verfahren aus, welches übrigens im Wesentlichen bereits von A. Gélis (vgl. J. 1878. 501) angewendet wurde. Die dabei stattfindenden chemischen Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken. Ammoniak gibt mit Schwefelkohlenstoff Ammoniumsulfocarbamat: $CS_2 + 2NH_3 = C.NH_2.S.SNH_4$. Dieses zerfällt beim Abdampfen in Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanammonium: $C.NH_2.S.SNH_4 = H_2S + C.N.SNH_4$. Beim Erhitzen desselben mit Kalkmilch bildet sich Schwefelcyancalcium und Ammoniak: $2C.N.SNH_4 + H_2CaO_2 = Ca(CNS)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$. Dieses gibt mit schwefelsaurem Kalium Rhodankalium: $Ca(CNS)_2 + K_2SO_4 = 2KCNS + CaSO_4$. Durch Schmelzen mit Eisen erhält

1) Bullet. de Mulhouse 1882 S. *77.

man zunächst Cyankalium, dann Ferrocyankalium: $KCNS + Fe = KCN + FeS$ und $6KCN + FeS = K_4Fe(CN)_6 + K_2S$.

Zur Herstellung von Rhodanaluminium (vgl. J. 1881. 875) werden nach Lauber und Haussmann[1]) in 5 Liter kochendem Wasser 5 Kilogrm. schwefelsaure Thonerde (Doppelalaun) gelöst, 250 Grm. Kreide eingerührt und hierauf 11,5 Liter Rhodancalcium-Rohlauge von 30 Proc. (= 20° B.) zugesetzt und kalt gerührt; nach dem Absetzen und Filtriren verwendet man die klare Lösung. — Nach J. Tcherniac[2]) ist hierfür Rhodanbaryum viel geeigneter als Rhodancalcium (vgl. J. 1858. 481).

Aromatische Verbindungen.

Gewinnung von Benzol, Naphtalin und Anthracen aus Erdölrückständen. Man hielt früher die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen der Grubengas- und Aethylenreihe, aus denen man den Braunkohlentheer und das Erdöl bestehend annahm, in die aromatischen Kohlenwasserstoffe für schwierig, bis später durch Versuche von Burg und Liebermann an Braunkohlentheerdestillaten und von Beilstein und Kurbatow (vgl. J. 1880. 847; 1881. 1003) an kaukasischem Erdöl festgestellt wurde, dass die Kohlenwasserstoffe derselben keineswegs sämmtlich der Grubengas- und Aethylenreihe angehören. Inzwischen hatte Berthelot[3]) gezeigt, dass bei der Steinkohlendestillation aus dem Acetylen, Aethylen u. dgl. die Bestandtheile des Kohlentheeres gebildet werden. Dem entsprechend erhielt Letny durch Destillation von Erdölrückständen Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen u. dgl., Liebermann und Burg dieselben Stoffe durch Destillation von Braunkohlentheeröl. Entsprechende Versuche wurden von Wichelhaus und Salzmann mit Braunkohlentheer, von Atterberg[4]) mit Holztheer, von Rudnew (J. 1881. 405) mit Erdölrückständen mit Erfolg ausgeführt. Wie nun Liebermann[5]) berichtet, wird diese Fabrikation in grösserem Maassstabe gegenwärtig von Gebr. Nobel in Baku eingerichtet. Von denselben eingesandtes, aus Erdölrückständen dargestelltes Anthracen bildete eine grüne Masse und enthielt an reinem Anthracen die eine Probe 35 Proc., die andere 25 Proc. Zur Prüfung, ob kein für die Alizarinfabrikation schädlicher Bestandtheil in diesem Rohanthracen enthalten sei, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen aus demselben ein Alizarinöl darstellen lassen, welches sehr gut ausfiel und auf der diesjährigen Moskauer Ausstellung sich befand. Das Naphtalin war bereits vollkommen rein. Das übersandte Benzol, obwohl von 80 bis 85° siedend, enthielt

1) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1882 S. 41.
2) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 533.
3) Vergl. F. Fisch[illegible] [illegible]ische Technologie der Brennstoffe S. 284.
4) Vergl. Dingl. po[illegible] [illegible]6 S. 429.
5) [illegible]ber. des [illegible] [illegible]örderung des Gewerbfl. 1882 S. 242.

noch beträchtliche Mengen fremder Kohlenwasserstoffe und erwies sich für die technische Nitrobenzol-Darstellung noch ungeeignet. In einer Kältemischung von — 14° konnte es jedoch mit Leichtigkeit zum Erstarren gebracht werden. Man ist, da die beigemengten verunreinigenden Verbindungen nicht fest werden, auf diese Art im Stande, durch Absaugen leicht reines Benzol zu erzeugen, und dürfte diese Reinigungsmethode, welche auch Rudnew bereits erwähnt, bei den tiefen Kältegraden, über welche man auf dem Transportwege durch Russland verfügt, in der Benutzung keine Schwierigkeiten haben. So gereinigtes Benzol gab sofort fast reines Nitrobenzol vom Siedepunkt 205°. Uebrigens kann selbst ein Benzol, welches bis 30 Proc. ligroinartiger Beimengungen enthält, durch Erkälten noch gereinigt werden. Der Antrieb zur Verarbeitung der Rückstände liegt in Baku in dem Mangel an geeignetem Feuerungsmaterial, wie Holz oder Kohle, und dem belästigenden Ueberfluss an Naphtarückständen, so dass man letztere ganz allgemein direkt zum Heizen der Destillirblasen benutzt. In neuester Zeit hat man sich nun entschlossen, die Rückstände zuerst zu vergasen, indem man sie in glühende eiserne, mit Bimsstein gefüllte Retorten eintropfen lässt, um das so erhaltene Gas für die Feuerungs- und Leuchtbedürfnisse zu verwenden. Daneben gewinnt man einen dem Steinkohlentheer ähnlichen Theer. 1000 Kilogrm. Naphtarückstände liefern etwa 500 Kubikm. Gas und durchschnittlich 300 Kilogr. Theer, welcher 17 Proc. Rohbenzol (bis 120° siedendes und wohl nur zum 4. Theile aus Benzol und Toluol bestehendes, daher richtiger 4 bis 5 Proc. Benzol und Toluol) und 0,6 Proc. Rohanthracen enthält. In Baku befinden sich gegen 200 meist kleinere Theerdestillationen neben einigen grösseren Anlagen, deren hervorragendste die der Gebr. Nobel ist, welche vor 8 Jahren mit einem Grundkapital von 6 Mill. Rubel, das gegenwärtig auf 10 Mill. erhöht wird, begründet wurde. Im J. 1881 wurden in Baku insgesammt etwa 33 Mill. Pud oder 500 000 Tonnen Rohnaphta destillirt, welche 33 Proc. Leuchtöle (Kerosine) lieferten. Die Firma Nobel erhält ihre Rohnaphta von den 12 Kilometer von der Fabrik entfernten Quellen durch ein 13 Centim. weites Rohr zugeleitet, welches täglich 16 700 Tonnen (100 000 Pud) der Fabrik zuführt. Dieses Rohr soll jetzt durch ein 15 Centim. weites ersetzt werden. Bei der Verarbeitung werden zuerst die auch hier vorkommenden feuergefährlichen Leuchtöle durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Dann werden die eigentlichen Leuchtöle oder Kerosine übergetrieben und für sich in bekannter Weise für den Gebrauch gereinigt. Hierbei bleiben $^2/_3$ der gesammten Rohnaphta als Naphtarückstände zurück, die einen werthvolleren Bestandtheil in dem sogen. Schmieröl enthalten. Auf dieses wird aber nur ein geringer Theil der Rückstände (Residuen) verarbeitet, indem man die Oele von 0,835 bis 0,885 spec. Gew. (Siedepunkt von 270° aufwärts), werthlose Solaröle, durch Destillation entfernt und das rückständige Schmieröl zur letzten Reinigung alsdann für sich destillirt. Der grösste Theil der Rückstände wurde

bisher als Feuerungsmaterial für Dampfschiffe oder zur Gasbereitung nach dem Inneren Russlands verkauft, ein anderer Theil als Feuerungsmaterial in der Fabrik selbst benutzt. Die Fabrik erzeugte im J. 1880 an 22 000 Tonnen Leuchtöl; 1882 erreicht die Produktion etwa 90 000 Tonnen Leuchtöl, während für 1883 und 1884 eine neue, sehr beträchtliche Vermehrung der Leistung in Aussicht genommen ist. Hierbei fallen als Nebenprodukte im J. 1882 fast 200 000 Tonnen Rückstände und 4000 Tonnen Solaröl.

Die Verarbeitung der Rückstände auf Gas und Theer fand zuerst im laufenden Jahre versuchsweise statt, wobei monatlich nur 66 Tonnen Rückstände zur Vergasung gelangten. Unter Zugrundelegung der oben angegebenen Ausbeute an Theer und dessen Einzelbestandtheilen ergibt sich daher für das J. 1882 nur eine Produktion von 1500 Kilogrm. Rohanthracen und etwa 15 Tonnen 80procentiges Benzol. Dagegen rechnet man für 1883 bereits auf eine Ausbeute von 42 Tonnen 30procentiges Rohanthracen und 500 Tonnen 80procentiges Benzol. Wenn man die Menge des jährlich für Alizarin verbrauchten Anthracens auf 4000 bis 5000 Tonnen 30procentiges Rohanthracen und die des verbrauchten Benzols und Toluols auf 10 000 bis 12 000 Tonnen schätzt, so ist auch die durch Nobel's Vergasung der Naphtarückstände für das J. 1883 in Aussicht stehende Menge an diesen Kohlenwasserstoffen nicht bedeutend zu nennen. Vergegenwärtigt man sich aber den bedeutenden Aufschwung, in welchem sich die kaukasische Erdölindustrie befindet und das Uebermaass der wachsend verfügbaren Naphtarückstände, so wird es klar, dass bei einiger Rentabilität des Verfahrens der Vergasung bei gleichzeitiger Theergewinnung die Produktion der Theerkohlenwasserstoffe in Baku leicht einen Umfang annehmen kann, welcher eine vollständige Umgestaltung unserer Theerdestillation und unserer Bezugsquellen für Benzol und Anthracen herbeiführt.

Nach den von Krämer eingezogenen Nachrichten ist der Anthracenverbrauch auf rund 6000 Tonnen in 25 bis 30procentiger Waare zu bemessen, welche Zahl man erhält, wenn von der Produktion der von den Consumenten nicht aufgenommene Rest in Abzug gebracht wird. Was den Verbrauch an Benzol anlangt, so hat Caro vor Jahren einmal 12 000 Tonnen genannt und mit dieser Zahl dürfte der Verbrauch voll ausgedrückt sein. Bezüglich der von Liebermann oben geschilderten Vorgänge in Russland ist zu bemerken, dass die Frage der Benzolgewinnung aus Erdölrückständen einstweilen noch nicht aus dem Stadium des Versuches, wenn auch des Versuches in grösserem Maassstabe herausgetreten ist, dass sie aber jedenfalls im Laufe der Zeit von Bedeutung werden wird und wir dermaleinst von Russland grosse Mengen von Benzol und Anthracen erwarten können. Krämer selbst hat schon von Russland eine grosse Menge sogen. Leichtöle, wie sie direkt aus dem Theer gewonnen werden, bezogen; es waren Mengen von etwa 10 Tonnen. Die Untersuchung hat jedoch ergeben, dass sie noch sehr unrein waren, so dass selbst das Reinigungsmittel, welches Liebermann

erwählte, nicht anwendbar gewesen wäre. Die aus diesem Rohöl, welches etwa durch Abdestilliren des Theeres bis 200° erhalten war, durch geeignete Reinigungsmittel abgeschiedenen, bis 120° siedenden Oele enthielten nur 24 Proc. nitrirbarer Benzolkohlenwasserstoffe. Die Vergasungsversuche, welche Krämer mit solchen Rückständen hat anstellen lassen, und zwar in ziemlich grossem Maassstabe, gaben ein weit günstigeres Resultat, so dass er Oele erhielt, welche sich ausserordentlich gut nitriren liessen und bis 91 (in einem Falle sogar bis 96) Proc. nitrirbarer Benzolkohlenwasserstoffe enthielten. Diese Oele wurden aus verschiedenen Fractionen von deutschem und russischem Roherdöl gewonnen. Das gewonnene Benzol lässt sich in jeder Weise mit dem des Steinkohlentheeres vergleichen und stehen wir hier einer für die Theerdestillation nicht ungefährlichen Concurrenz gegenüber. Ob Nobel in der schnellen Weise, wie er die Fabrikation von Leuchtpetroleum in Russland ausgedehnt hat, auch im Stande sein wird, die Vergasung seiner Rückstände ins Werk zu setzen, ist zweifelhaft, zumal wenn man dabei erwägt, welch riesige Einrichtungen dazu gehören. Krämer verwendet 13 bis 15 Centim. weite Röhren von 2 bis 2,5 Meter Länge und verarbeitet ein Ofen mit 2 solcher Röhren in abwechselndem Betrieb, da man das Oel nur vorsichtig eintropfen lassen darf, in 12 Stunden 50 Kilogrm. dieser Rückstände, in 24 Stunden also 100 Kilogrm. Die Verarbeitung der vorhandenen genannten Mengen von etwa 250 000 Tonnen Rückständen erfordern somit kolossale Anlagen, welche sich schwerlich so schnell machen lassen werden; in 2 bis 3 Jahren haben wir allerdings alles zu fürchten. Im Augenblick ist jedenfalls der Einfluss dieser neuen Fabrikation von Theerkohlenwasserstoff gering. Um die Destillationsprodukte bei der Verkokung (s. d.) zu gewinnen, sind an verschiedenen Orten Versuche im Grossen im Gange, so z. B. in Gelsenkirchen. Man hatte dort grosse Hoffnung; doch hat die Sache noch ihre Schwierigkeiten, da es in erster Linie darauf ankommt, gute Schmelzkoks zu gewinnen, was nach dem eigenen Geständniss eines dabei betheiligten Unternehmers bis jetzt nicht der Fall ist. Die Frage ist übrigens bezüglich des Benzols von ganz untergeordneter Bedeutung; der Schwerpunkt dieser Bestrebungen liegt vielmehr in der Gewinnung des Ammoniaks, welches in Rücksicht auf die vorhandenen Mengen ein viel werthvollerer Bestandtheil der Destillationsprodukte der Steinkohle ist. Der Vorschlag von Wedding, die bei der Verkokung der Steinkohlen entweichenden Gase durch eiserne Röhren zu leiten, welche in den Zügen liegen, in denen die übrig bleibenden Gase später verbrannt werden, wird um deswillen nicht durchführbar sein, weil hierbei immer eine sehr starke Kohlenabscheidung stattfindet; es müssten also die Rohre immer wieder gereinigt werden, welcher Umstand wohl die Uebersetzung in einen grossen Maassstab scheitern machen würde.

Zur Destillation der Steinkohlentheeröle u. dgl. empfiehlt K. Möller in Kupferhammer (*D. R. P. Nr. 17 085) Apparate zur Filtration von Gasen und Dämpfen.

Reines Benzol aus Steinkohlentheer zeigt nach V. Meyer[1]) ein etwas anderes Verhalten als reinstes Benzol und Benzoësäure.

Zur Darstellung von Azoxybenzol werden nach H. Klinger[2]) 10 Th. Natrium in 250 Th. Methylalkohol gelöst, 30 Th. Nitrobenzol zugefügt und 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt; dann wird der Methylalkohol abdestillirt. Hierbei färbt sich die Lösung heller, Krystalle von Kaliumformiat scheiden sich aus und endlich bleibt eine öldurchtränkte, hellgelbe Masse zurück. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich hellgelbes flüssiges Azoxybenzol ab und erstarrt sehr bald zu einem Krystallkuchen. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe rein. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $4C_6H_5NO_2 + 3CH_3ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3HCO_2Na + 3H_2O$, und verläuft fast quantitativ.

Nach A. Sicha[3]) rührt das so häufig eintretende Rothwerden des Phenoles von einem geringen Kupfergehalte her. Aus Glasretorten destillirtes Phenol hielt sich auch im Sonnenlicht unverändert; es färbte sich aber bald roth, als auch nur Spuren von Kupfer dazu kamen. — Nach Yvon[4]) ist das Phenol zuweilen von Rosolsäure gefärbt. Um es hiervon zu reinigen, wird es in der gleichen Gewichtsmenge Glycerin gelöst, dann die Lösung mit Wasser gemischt, worauf sich beim Stehen an der Oberfläche eine alle Rosolsäure enthaltende Schicht abscheidet.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Phenoles empfiehlt Th. Chandelon[5]) die Fällung desselben mit Kaliumhypobromid, wobei ein Ueberschuss desselben durch Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkekleister erkannt wird. Zur Herstellung der Hypobromitlösung versetzt man eine Lösung von 14 bis 15 Grm. Kaliumhydrat im Liter Wasser nach und nach mit 10 Grm. Brom und verdünnt die gelbe Flüssigkeit so weit, dass 50 Kubikcentim. 0,05 Grm. Phenol entsprechen, worauf sie sich im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Monate unverändert erhält. Bei der Titration lässt man zu 50 Kubikcentim. Hypobromitlösung so lange von der verdünnten Phenollösung zufliessen, bis Jodkaliumstärke nicht mehr gebläut wird.

Das reine Kreosot aus Buchenholztheer, welches aus Guajakol und Kreosol besteht, ist nach Hartmann und Hauers eine neutrale, klare, schwach gelbliche, nie röthliche oder bräunliche, sich beim längeren Aufbewahren oder im Sonnenlichte nicht stärker als Rheinweinfarbe färbende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von rauchartigem, aber nicht kratzendem Geruche. Das spec. Gew. ist 1,07 bei 15,6°, Siedepunkt 205 bis 225°. Es löst sich in 200 Th. Wasser. Wird 1 Kubikcentim. Kreosot mit 5 Kubikcentim. Wasser geschüttelt,

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2893.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 865.
3) Chem. Centralbl. 1882 S. 486.
4) The Pharm. Journ. and Transact. Nr. 626 S. 1051.
5) Bullet. de la Soc. chim. 38 S. 69.

so soll es demselben weder eine saure, noch alkalische Reaction ertheilen. 2 Kubikcentim. Kreosot, mit 8 Kubikcentim. Wasser und 2 Kubikcentim. Natronlauge von 1,33 spec. Gew. geschüttelt, soll eine hellgelbe, durchaus klare Lösung geben. Sie darf nicht opalisiren, geschweige denn Oeltropfen abscheiden. 2 Kubikcentim. Kreosot, in einem trockenen Probirröhrchen mit 4 Kubikcentim. Petroleumbenzin durchgeschüttelt, soll bei Zimmerwärme eine klare Lösung geben. Findet eine Lösung nicht statt, so deutet dies auf einen grösseren Gehalt an Phenylalkohol bezieh. Cressylalkohol. Fügt man bei stattgefundener Lösung einige Tropfen Wasser zu und schüttelt kräftig durch, so darf bei einer Temperatur bis + 20° herab ebenfalls keine Ausscheidung stattfinden, welche sich als Oelschicht zwischen Benzin und Wasser zu erkennen gibt. Eine solche Ausscheidung verräth ebenfalls einen wenn auch geringeren Gehalt an Phenylalkohol bezieh. Cressylalkohol. Wird die genannte Lösung mit etwa 4 Kubikcentim. einer kalt gesättigten Aetzbarytlösung durchgeschüttelt, so darf weder die Benzinlösung eine blaue oder schmutzige, noch die wässerige Lösung eine rothe Farbe annehmen. Ein Kreosot, das diese Reactionen aufweist, welche Nebenbestandtheile des Holztheeröles verrathen, ist ebenso zu verwerfen wie solches, welches die übrigen angegebenen Bedingungen der Reinheit nicht erfüllt. Werden 2 Kubikcentim. Kreosot mit 2 Kubikcentim. Collodium gemischt, so darf keine Gallertbildung eintreten. Ferner soll aus einer Mischung von 9 Kubikcentim. Glycerin von 1,23 spec. Gew., 3 Kubikcentim. Wasser und 4 Kubikcentim. Kreosot nach längerem Stehen das Kreosot vollständig wieder ausgeschieden werden [1]).

Zur Einführung des Benzylrestes in den Kern der Phenole und Naphtole werden nach A. Liebmann in Bonn (D. R. P. Nr. 18977) die Phenole durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das betr. Phenol bei Gegenwart geringer Mengen von Chlorzink benzylirt.

Herstellung von Zimmtsäure. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 17467 u. 18232) erhitzt Bezalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit der 2 bis 3fachen Menge von trocknem essigsaurem Natrium oder essigsaurem Kalium 10 bis 20 Stunden lang auf 180 bis 200°. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser behandelt, mit Natron schwach übersättigt, worauf man mittels Dampf die flüchtigen Oele abdestillirt und aus der zurückbleibenden Lösung die Zimmtsäure mit Salzsäure fällt. Substituirte Benzalchloride geben in entsprechender Weise substituirte Zimmtsäure: $C_6H_5.CHCl_2 + 2CH_3.COONa = C_6H_5.CH.CH.COOH + 2NaCl + CH_3.COOH$.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst (D. R. P. Nr. 18064) erhitzen 30 Kilogrm. Benzalchlorid mit 90 Kilogrm. wasserfreiem essigsaurem Blei etwa 6 Stunden lang

---

1) Hartmann und Hauers in Hannover liefern (bis dahin kaum gekanntes) reines Kreosot. F.

f 120 bis 140° und fügen dann 30 Kilogrm. trockenes essigsaures
itrium hinzu, worauf das Gemisch 18 bis 20 Stunden auf 180 bis
0° erhitzt wird. Die so erhaltene Schmelze wird zuerst mit Wasser
sgekocht und nach dem Erkalten die Zimmtsäure mit 30 Kilogrm.
da und 300 Kilogrm. Wasser aus dem Rückstand ausgezogen. Durch
indampfen des Auszuges erhält man rohes zimmtsaures Natrium, wel-
es durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Man kann auch das Ben-
ldiacetat durch geeignete Lösungsmittel, wie Aether, Benzol u. dgl.,
m Chlorblei trennen oder abdestilliren und dann mit Natriumacetat
hitzen. Wird das Benzaldiacetat durch seine Chlor-, Brom- oder
itrosubstitutionsprodukte ersetzt, so erhält man die entsprechende
hlor-, Brom- oder Nitrozimmtsäure.

Eingehende Untersuchungen über die Hydrozimmtsäure und
immtsäure führte S. Gabriel[1]) aus.

Herstellung von Vanillin. Die Farbwerke, vormals
eister, Lucius und Brüning in Höchst a. Main (D. R. P. Nr.
3016 u. 20116) wollen aus dem Metamidobenzaldehyd die Diazover-
ndung und aus dieser durch Zersetzen mit Wasser den Metaoxybenzal-
hyd, $C_6H_4.mOH.CHO$ darstellen. Dieser wird nitrirt und dann methy-
t, oder erst methylirt und dann nitrirt, wodurch man den Paranitro-
etamethoxylbenzaldehyd, $C_6H_3.pNO_2.mOCH_3.CHO$, erhält. Durch
eduction dieses Nitroaldehyds zu Amidoaldehyd, Herstellung der Diazo-
rbindung und Zersetzen derselben mit Wasser erhält man den Paraoxy-
etamethoxylbenzaldehyd, d. i. das Vanillin, $C_6H_3.pOH.mOCH_3.CHO$.

Wenn man in dieser Weise die Nitrirung des Metaoxy- oder
etamethoxylbenzaldehyds ausgeführt hat, so erhält man neben der zum
anillin führenden Paramononitroverbindung isomere Mononitrometaoxy-
ler Mononitrometamethoxylbenzaldehyde, die sich vom Orthonitro-
nzaldehyd ableiten lassen. Zur Trennung dieser zur Gewinnung von
arbstoffen geeigneten isomeren Verbindungen wird das Nitrirungspro-
ıkt des Metaoxybenzaldehyds, welches ausser dem Paranitrometaoxy-
nzaldehyd noch zwei isomere Orthonitrometaoxybenzaldehyde enthält,
kochendem Wasser aufgelöst. Nach dem Erkalten dieser Lösung auf
) bis 60° hat sich aus derselben vorwiegend der in gelben Blättern
m Schmelzpunkt 128° krystallisirende Alphaorthonitrometaoxybenzal-
ehyd abgeschieden; die Mutterlauge liefert bei weiterer Abkühlung
ne Krystallisation, die aus einem Gemisch des bei 161° schmelzenden,
langen Nadeln krystallisirenden Betaorthonitrometaoxybenzaldehyds
it Paranitrometaoxybenzaldehyd vom Schmelzpunkt 138° besteht.
urch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser kann man diese beiden
omeren Verbindungen von einander trennen.

Bei dem Eintritt der Nitrogruppe in das Molekül des Metamethoxyl-
nzaldehyds werden drei isomere Mononitrosubstitutionsprodukte ge-
ldet; von diesen lässt sich das eine als Abkömmling des Paranitro-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2291.

[illegible] Abkömmlinge des [illegible] Chloroform krystallisirt [illegible] vom Schmelzpunkte [illegible] in langen, [illegible] methoxylbenzaldehyd [illegible] schmelzen.

[illegible] (D. R. P. Nr. 17 [illegible]) will bei Herstellung des Vanillins [illegible] vanillinsäure und Acet[illegible] Chromsalz in neutraler [illegible] wird. — G. de Laire in Paris [illegible] Eugenol (aus Nelkenöl) in [illegible] Oxydation mit übermangansaurem Kalium in Vanillin überführen. — Beide Verfahren werden die Concurrenz gegen [illegible] wohl nicht ertragen.

Bei einer technischen Verarbeitung des Anthracens zu Anthrachinon wurden gegenwärtig grosse Mengen eines als Methylanthrachinon angesehenen Nebenproduktes gewonnen. E. Börnstein[1] hat dieses aus einem zerreiblichen, hellgelben, krystallinischen Pulver bestehende Produkt untersucht. Dasselbe löst sich in etwa 25 Th. siedendem Alkohol, krystallisirt beim Erkalten grösstentheils aus, zeigt dann den Schmelzpunkt 170 bis 178° und geht mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt unter Rothfärbung der Flüssigkeit vollständig in Lösung, enthält also keinen Kohlenwasserstoff mehr beigemengt. Nach häufigen Krystallisationen aus Alkohol bildet das ganz reine Chinon feine verfilzte Nadeln von hell goldgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 175 bis 176°. Die Analyse des final aus Alkohol krystallisirten Produktes bestätigte die Zusammensetzung nach der Formel $C_{15}H_{10}O_2$ und wurde durch Untersuchung verschiedener Abkömmlinge desselben festgestellt, dass es in der That Methylanthrachinon ist.

Herstellung von Naphtalin. Nach J. Levesey und und *J. Kitt*[2] in London wird Theeröl, welches reich ist an Naphtalin, unter Durchleiten eines Luftstromes destillirt. Das übergegangene Rohnaphtalin wird in durch Wasser gekühlte Formen gegossen, welche denen für Herstellung von Kerzen ähnlich sind, und von den so erhaltenen Stangen, sobald das Naphtalin erstarrt ist, das anhaftende Theeröl entfernt, damit es nicht in das Naphtalin eindringen kann. Diese Naphtalinstangen sollen zum Carburiren von Leuchtgas verwendet werden.

Herstellung des Phenols, der Naphtole und des Resorcins. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 17 311) hat gefunden, dass durch Einwirkung von Methylalkohol und dessen Homologen, sowie von Benzylalkohol auf die Phenole in Gegenwart von condensirend wirkenden Metallsalzen der Alkoholrest in den Phenolkern eintritt: $C_6H_5.OH +$

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1820.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 315.

)H = $C_6H_4R.OH + H_2O$. Zu diesem Zweck werden gleiche Mole-
largewichte der Phenole und Alkohole mit wasserfreiem Chlorzink
einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe so lange erhitzt, bis
:h die Masse in zwei Schichten theilt, worauf das ausgeschiedene Oel
ırch Rectification gereinigt wird. Die so erhaltenen Phenole sollen
ı Stelle der einfachen zur Herstellung von Farbstoffen verwendet
erden. — Bei Herstellung von Naphtol, Resorcin u. dgl.
ollen Ch. Lowe und J. Gill in Manchester (Engl. P. 1880. Nr. 4817)
ie alkalische Lösung derselben durch Schwefligsäure zersetzen (vgl. J.
881. 404).

Naphtolsulfonsäure. Nach A. Claus[1]) ist die Neigung
er α-Naphtolsulfonsäure, basische Salze zu bilden, bei der β-Naphtol-
ılfonsäure kaum vorhanden und, während aus der ersteren durch
alpetersäure mit Leichtigkeit Dinitronaphtol gebildet wird, spaltet die
tztere beim Kochen mit Salpetersäure nicht Schwefelsäure ab, sondern
efert eine neue, wie es scheint, nitrirte Sulfonsäure. Durch Behandeln
it chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird die α-Naphtolsäure ferner
hon in der Kälte in Dichlornaphtochinon übergeführt; auf β-Naphtol-
lfonsäure wirkt dasselbe Reagens aber erst bei lebhaftem Kochen und
ch dann nur sehr langsam ein. — Naphtochinonäthylanilid
ıtersuchte L. Elsbach[2]).

C. Liebermann[3]) bespricht eingehend eine grosse Anzahl
eductionsversuche in der Anthrochinonreihe.

Pyrocressol. Wenn man die sauren Oele des Steinkohlentheeres
t Natronlauge auf einmal auszuziehen versucht, so erhält man nach der
estillation des aus der Lösung abgeschiedenen Phenoles eine butter-
tige Masse. H. Schwarz[4]) hat aus den zwischen 320 und 350°
denden Antheilen Verbindungen der Formel $C_{28}H_{26}O_2$ abgeschieden,
lche er Pyrocressole nennt. Das durch wiederholte Krystalli-
tion aus kochendem Benzol erhaltene α-Pyrocressol schmilzt bei 195°,
Pyrocressol bei 124° und das γ-Pyrocressol bei 104°.

G. Lunge[5]) bespricht auf Grund eigener Erfahrungen die Destil-
tion des Steinkohlentheeres; dass auch dieses Buches zweite
ıflage (vgl. J. 1867. 227) mit der den Lunge'schen Werken überhaupt
genen Gründlichkeit durchgeführt ist, bedarf wohl kaum der besonderen
rwähnung (vgl. S. 281).

Die Chemie des Steinkohlentheeres von G. Schultz[6])
ausgezeichnet durch sorgfältige Literaturangaben; es sei der Be-

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 319.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1810.
3) Liebig's Annal. 212 S. 1.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2201.
5) G. Lunge: Die Industrie der Steinkohlentheerdestillation und Ammo-
akwasserverarbeitung (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn).
6) G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheeres mit besonderer Be-
cksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe (Braunschweig, Fr. Vie-
:g u. Sohn).

werden 25 Kubikcentim. (entsprechend 10 Kubikcentim. Ab-
) mindestens 2mal mit 1 Liter destillirtem Wasser und 20 Kubik-
Indigolösung mit Chamäleon titrirt (5 Minuten). Subtrahirt man
Chamäleonmenge beim direkten Titriren die jetzt verbrauchte,
t man die Anzahl Kubikcentimeter, welche nöthig sind, um die
re in 10 Kubikcentim. Brühe zu oxydiren. Nachdem aber das
, auf das ein bestimmtes Gewicht abgekocht wurde, bekannt ist
Wirkungswerth des Chamäleons, auf Tannin bezogen, auch
üher bestimmt wurde, so lässt sich jetzt leicht der Procentgehalt
materials an Gerbstoff, mit Tannin gemessen, berechnen, voraus-
dass mit dem Leimfiltrat nur die „Nichtgerbsäure“ des Gerb-
s titrirt wurde. Diese Voraussetzung ist aber unrichtig, wie
d zeigt, vielmehr ergibt sich, dass der Mehrverbrauch an Chamä-
im Titriren des Leimfiltrates, als der „Nichtgerbsäure“ ent-
würde, von der Löslichkeit des gerbsauren Leimes in verdünnter
lsäure wenn auch nur theilweise herrührt. Da nun die ver-
en Gerbsäuren verschiedene Constitution haben, wie es schon
nin, Eichengerbsäure u. dgl. nachgewiesen wurde, so ist es
ass bei den verschiedenen Gerbsäuren auch der Fehler verschieden
l, welcher für Fichtenrinde und Eichenrinde 0,91 und 1,22 Kubik-
Chamäleon betrug. — Hier sind also weitere Versuche dringend
nswerth, umsomehr C. Councler und J. Schröder[1]) ge-
aben, dass 63 Th. Oxalsäure 34,19 bis 34,25 Th. Tannin ent-
, dass somit die Neubauer'sche Verhältnisszahl (41,57) nicht
st.

ch ferneren Mittheilungen von Simand[2]) über Versuche beim
thal'schen Verfahren an Stelle des Leimes einen andern Stoff
n, welcher Gerbsäure und gerbende Stoffe aufnimmt, ist Haut-
ur schwierig zu beschaffen und wegen ihrer verhältnissmässig

[illegible] vollständig frei von Kalk sein. [illegible]
[illegible] 5 Grm. auf je 100 Kubikcentim. einer [illegible]
[illegible] 10 Kubikcentim. etwa 22 Kubikcentim. [illegible]
[illegible] genommen und mindestens 12 Stunden [illegible]
[illegible] stehen gelassen. Gab eine auf [illegible]
[illegible] Partie des [illegible] mit Leimlösung [illegible]
[illegible] Reaction, so wird das Filtrat mit etwa 2 Grm. [illegible]
[illegible] mehrere Stunden stehen gelassen. Es ist bei [illegible]
[illegible] nicht nöthig, die [illegible], welche [illegible]
[illegible] mit einer bestimmten Menge destillirtem Wasser [illegible]
[illegible] erhaltenen Resultate stimmen im schlimmsten [illegible]
[illegible] Proc. überein.

[illegible] Gewebe der Knochen [illegible]
[illegible] Gelenkenden und das in der [illegible]
[illegible] Stücke zerschlagen und 2 [illegible]
[illegible] digerirt, dann abgebürstet und [illegible]
[illegible] einige Stunden damit in Berüh[illegible]
[illegible] Stücke zerkleinert und [illegible]
[illegible] welche 1 Liter käuflicher roher [illegible]
[illegible] behandelt, bis sie weich werden. Jetzt [illegible]
[illegible] und nass durch eine kleine [illegible]
[illegible] Masse wird, um die letzten [illegible]
[illegible] Eisenoxyd zu entfernen, noch öfter, [illegible]
[illegible] (1 : 20) digerirt, dann zuerst mit [illegible]
[illegible] nicht mehr sauer reagirt, mit destilli[illegible]
[illegible] abgepresst und getrocknet. Diese [illegible]
[illegible] schneller als die Haut den Gerb[illegible]
[illegible] überall sehr leicht und in belieb[illegible]
[illegible] von den Kalksalzen befre[illegible]

ekte Bestimmungsmethode der Gerbsäure in der Art
führen, dass eine gewisse Menge Eichenrinde mit destillirtem
r auf ein bestimmtes Volumen abgekocht wurde. Von der er-
en und filtrirten Lösung wurden 2mal je 100 Kubikcentim. ein-
pft, getrocknet und nach Abzug der Asche die Menge organischer
gefunden. Aus zwei anderen Partien zog Simand mit Horn-
chen den Gerbstoff aus und dampfte das Filtrat ein. Nach Abzug
schengehaltes fand er so die Menge derjenigen Stoffe, welche von
chläuchen nicht aufgenommen wurden (Nichtgerbstoff), und durch
ktion von Obigem erhielt er das Gewicht der in der eingedampften
l Kubikcentimeter obigen Eichenauszuges enthaltenen gerbenden
welche 1,154 Grm. bez. 1,158 Grm. betrugen. Nebenbei wurden
Kubikcentim. der filtrirten Eichenabkochung auf 500 Kubikcentim.
stillirtem Wasser verdünnt und je 10 Kubikcentim. mehrere Male
Aus denselben Brühen wurde auch mit Hornschläuchen der
off ausgezogen und je 10 Kubikcentim. Filtrat wieder titrirt.
ikcentim. Chamäleon entsprach 0,001851 Grm. Eisen. In 10 Kubik-
. dieser Brühe befinden sich 0,02309 Grm. (= 1,1545 : 50) bez.
17 Grm. (= 1,1585 : 50) Gerbstoff, welcher 11,7 Kubikcentim.
ileon (= 0,021657 Grm. Eisen) zur Oxydation braucht. Das
valent gegen Eisen berechnet sich: $0,02309 : 0,021657 = x : 56$,
$x = 59,71$ Grm. Eichengerbsäure. Im Mittel der Versuche ergab
ie Zahl 60,11, während Oser 62,29 gefunden hat, doch ist die
Zahl noch zu klein, da in dem eingeengten Hornschlauchfiltrat
Gerbsäure enthalten war.

Alkaloide u. dgl.

n Winschoten wurde dadurch eine tödtliche Vergiftung mit Aco-

Handel vorkommt, auf eine Linie gestellt werden darf. Das Aconitin von Petit und das von Merck sind heftige Herzgifte, bei dem von Friedländer treten mehr die Lähmungserscheinungen hervor. Durch die Untersuchungen von Wright und Luff hat sich erwiesen, dass in den Knollen des Aconitum Napellus ausser Aconitin ($C_{33}H_{43}NO_{12}$) noch zwei andere Stoffe enthalten sind, das unwirksame bittere Picraconitin ($C_{31}H_{45}NO_{10}$) und ein dritter noch nicht näher untersuchter Stoff. In Folge der mehr oder weniger sorgfältigen Bereitung des verschiedenartigen Wachsbodens der Knollen u. s. w. können also die im Handel unter demselben Namen vorkommenden Präparate Mischungen sein, welche des giftigen Aconitins mehr oder weniger enthalten (vgl. J. 1881. 450).

Araliin, ein Glycosid, wurde von J. Lilly[1]) aus der Rinde von Aralia spinosa abgeschieden; ein Alkaloid wurde nicht gefunden.

Zur Herstellung von Atropin werden nach Gerrard[2]) 1 Kilogrm. Belladonnablätter oder Wurzeln 24 Stunden lang mit 1 Kilogrm. 84procentigem Alkohol behandelt, dieser abgezogen und nun noch 4mal mit je 250 Grm. Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung auf 300 Kubikcentim. eingeengt. Nun fügt man Ammoniak im Ueberschuss zu, lässt diesen in flacher Schale abdunsten, schüttelt mit einem gleichen Volumen Aether, scheidet diesen ab und entzieht ihm das Atropin durch Schütteln mit einer kleinen Menge Wasser unter wiederholtem Zusatz von etwas Essigsäure. Die Lösung des essigsauren Atropins wird mit Thierkohle geschüttelt und durch Thierkohle filtrirt, abgedampft, wieder mit Ammoniak und Aether behandelt, bei dessen Verdunsten das Atropin in fadigen, fast weissen Krystallen zurückbleibt, welche nach 2maligem Umkrystallisiren völlig entfärbt werden. Nach Gerrard geben die Blätter mehr Atropin als die Wurzeln. — A. Ladenburg[3]) gibt Beiträge zur Geschichte des Atropins.

J. Biel[4]) hat das von Prollius (J. 1881. 454) vorgeschlagene Verfahren zur Gehaltsbestimmung von Chinarinden geprüft und gefunden, dass dasselbe nur dann genaue Resultate ergibt, wenn es in folgender Weise abgeändert wird. Hiernach werden 20 Grm. der gepulverten Rinde mit einem Gemisch von 176 Grm. Aether, 16 Grm. Weingeist und 8 Grm. Ammoniakflüssigkeit 4 Stunden unter Umschütteln ausgezogen, die Lösung wird schnell durch ein mit einer Glasscheibe bedecktes Faltenfilter filtrirt und, wenn nöthig, durch 20 Grm. fein gepulvertes Kalkhydrat die Lösung entfärbt. 100 Grm. der Lösung werden im Becherglase im Wasserbade zur Trockne verdunstet, mit heissem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, erkalten lassen und filtrirt. Nach genügendem Auswaschen des Filters werden

1) Pharm. Journ. and Transact. 1882 S. 305.
2) Archiv der Pharm. 220 S. 62.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 133.
4) Archiv der Pharm. 220 S. 350.

Flüssigkeiten (etwa 40 Kubikcentim.) in einem engen Stöpselglase reinigt, mit Ammoniak übersättigt und 4mal mit je 20 Kubikcentim. loroform gründlich durchgeschüttelt. Das Chloroform wird im Scheide-chter von der mitgerissenen wässerigen Lösung abstehen lassen, im wogenen Becherglase verdunstet, der Rückstand bei 110° getrocknet d gewogen. Das mit 10 multiplicirte Gewicht ergibt den Procentgehalt r Rinde an Alkaloiden. Bei genaueren Bestimmungen werden die haltenen Alkaloide in verdünnter Essigsäure gelöst, durch ein gewogenes ilter filtrirt, das ausgeschiedene Harz bei 110° getrocknet und in Abzug ebracht.

H. Meyer[1]) zeigt, dass durch Auskochung fein pulverisirter China-nde mit frisch dargestelltem Kalkhydrate und 90procentigem Alkohol ährend einer Stunde die gesammte in der Rinde vorkommende Menge on Alkaloïden in Auflösung gebracht wird. Eine vorhergehende Ma-ration mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol nn nur dort von Einfluss sein, wo die Extraction sehr unvollständig , sowie bei der Methode von Prollius, kann jedoch das bei der alk-Alkoholauskochung erhaltene Resultat nicht erhöhen. Bei der bsonderung der Alkaloïde ist die Ausschüttlung bei Weitem der Prä-pitation vorzuziehen. Die Abscheidung von Chinovasäure, Chinovine d wachsähnlichem Fette geschieht ohne Verlust, wenn das alkoholische fus vor der Verdampfung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss rmischt wird und dann die Verdunstung allmählich und unter Um-hren stattfindet. Die Masse ist dann in feinflockigem Zustande in der üssigkeit vertheilt und lässt sich schnell und leicht aussüssen. Nur rch wiederholte Auskochung und Deplacirung des China-Kalkes ist r Gesammtgehalt an Alkaloïden zu gewinnen. Die von ihm angegebene alk-Alkoholmethode kann innerhalb 12 Stunden den Alkaloïdgehalt kennen lassen. Jede andere Weise von Extrahiren des Chinapulvers, s: durch verdünnte Säuren (de Vrij, Hager), Gemenge von Chloro-rm und Acet. glaciale (Eykman), oder von Chloroform, Alkohol und mmoniak (Prollius), liefert ungenügende Resultate; bei allen bleiben hebliche Mengen Alkaloïd in der Rinde zurück. Die Methode von unning und Prollius geben zu hohe Resultate, da Unreinigkeiten ie Chinovasäurekalk, Chinovinekalk und wachsähnliches Fett für Alka-ïde angesehen und in Rechnung gebracht werden.

De Vry[2]) bespricht die Bestimmung des Chinins als Hera-thit. — Das Verfahren von Prollius (J. 1881. 454) führt er[3]) in lgender Weise aus: 10 Grm. Chinarindenpulver werden mit 200 Grm. n einem Gemisch aus 88 Th. Aether, 8 Th. Alkohol und 4 Th. Sal-iakgeist bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Stunde lang unter Schütteln sgezogen, ein Theil der klar abgegossenen Flüssigkeit verdampft und

1) Archiv der Pharm. 220 S. 721 und 812.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1882 S. 601; Pharm. Centralh. 1882 . 125.
3) Pharm. Journ. and Transact. 1882 S. 765.

der Rückstand als rohe Alkaloïde gewogen. Diese werden in Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Alkali ausgefällt, mit Chloroform ausgeschüttelt und aus letzterem durch Verdampfen rein gewonnen.

Flückiger[1]) kocht 20 Grm. fein gepulverte Chinarinde in einer Schale mit 80 Grm. Wasser auf, lässt den Brei erkalten, rührt dazu eine aus 5 Grm. Kalk und 50 Grm. Wasser bereitete Milch und dampft im Wasserbade ein, bis das Gemenge in bröcklige, noch etwas feuchte, kleine Klümpchen verwandelt ist. Diese werden in einem Extractionsapparate mit Aether ausgezogen, bis einige Tropfen des abfliessenden Aethers mit ungefähr gleich viel Kaliumquecksilberjodidlösung (332 Milligrm. Jodkalium 454 Milligrm. rothes Quecksilberjodid in 100 Grm. Wasser) geschüttelt keine Trübung von gefälltem Alkaloid mehr zeigen. Zur erhaltenen ätherischen Lösung gibt man 36 Kubikcentim. Zehntelnormal-Salzsäure, destillirt den Aether ab und fügt noch so viel Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Flüssigkeit anzusäuern. Nachdem dieselbe von den grünlichen Flocken abfiltrirt und abgekühlt ist, mischt man 40 Kubikcentim. Zehntelnormal-Natron zu und wartet die Klärung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit ab. Dieselbe muss nun nach und nach so lange mit Aetznatronlauge von 1,3 spec. Gew. versetzt werden, als dadurch Alkaloid gefällt wird. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen, an die Oberfläche einer kalt gesättigten, neutralen, wässrigen Chininsulfatlösung gleitend, keine Trübung mehr hervorrufen. Das Filter wird gelinde zwischen Löschpapier gepresst, an der Luft getrocknet, und der Inhalt, welcher sich dann leicht vom Papier abnehmen lässt, auf einem Uhrglase zuerst über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbade völlig ausgetrocknet. Hierbei sintert er nicht zusammen. Das Gewicht desselben entspricht der Gesammtmenge der vorhandenen Alkaloide. Statt des Aethers, welcher am besten befähigt ist, ziemlich dicht eingestopftes Rindenpulver zu durchdringen, kann man auch Chloroform, Weingeist oder niedrig siedendes Petroleum verwenden. Will man die Methode zur Prüfung der Chinaextracte verwerthen, so empfiehlt es sich, die Menge des Kalkes je nach der Consistenz des Extractes beträchtlich zu erhöhen, so dass eine genügende Zertheilung desselben bewirkt wird. Flückiger empfiehlt diese Methode auch zur Prüfung der Ipecacuanha; bei einer Probe erhielt er auf die angegebene Weise 1,03 Proc. sehr schönes Emetin.

C. Schacht[2]) mischt 5 Grm. fein gepulverte Chinarinde mit 2,5 Grm. frisch gelöschtem Kalk in einer Porzellanschale innig durch, rührt mit 30 Grm. destillirten Wassers zum dünnen Brei an und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die erhaltene Masse wird in der Porzellanschale zerrieben und in einem Extractionsapparate mit Weingeist erschöpft. Der spirituöse Auszug wird mit verdünnter Schwefel-

---

[1]) ...arm. Zeit. 26 S. *245.
[2]) ...rm. Zeit. 26 S. 260.

säure angesäuert und durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Spiritus befreit. Den Rückstand reibt man mit etwas Wasser gut an und wäscht auf dem Filter mit Wasser so lange aus, bis ein ablaufender Tropfen mit Natronlauge sich nicht mehr trübt. Das Filtrat wird mit Natronlauge im deutlichen Ueberschuss versetzt, der Niederschlag auf einem bei 115° getrockneten gewogenen Filter gesammelt und mit wenig Wasser zur Entfernung der anhängenden Natronlauge ausgewaschen. Das zunächst zwischen Fliesspapier lufttrocken gemachte Filter wird mit Inhalt anfangs bei 105° dann bei 115°, bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die so erhaltenen Gesammtalkaloide sollen sich in Säuren klar lösen. Von Extractum chinae aquos. fällt Schacht die aus 5 Grm. Extract bereitete, trübe, wässrige Lösung kalt mit verdünnter Natronlauge aus, löst den auf einem Filter gesammelten Niederschlag in Spiritus von 0,830 spec. Gew., versetzt diese Lösung in einer Porzellanschale mit etwas frisch gelöschtem Kalk bis zur alkalischen Reaction, dampft zur Trockne, extrahirt mit Spiritus u. s. w. wie oben. Das Extractum chinae spirituos. wird direkt mit Kalk behandelt. Bei Tinctura Chinae werden 50 Grm. in einer Porzellanschale mit 3 Grm. frisch gelöschtem Kalk versetzt, zur Trockne gedunstet, ausgezogen u. s. f. wie eben vorgeschrieben ist. — Auf die betreffenden Angaben von A. B. Prescott[1]) und A. Wynter Blyth[2]) über die Bestimmung des Chinins in Tincturen u. dgl. mag verwiesen werden.

Nach Thomas und Guignard[3]) ermöglicht die geschickte Benutzung von Ammoniak gewöhnliche gelbe Chinarinde in schöne rothe umzuwandeln, durch Umwandlung der Chinagerbsäure in Chinaroth.

Chinaalkaloide. Hydrocinchonin, $C_{19}H_{24}N_2O$, schied O. Hesse[4]) aus einer als China cuprea bezeichneten Rinde ab; dasselbe schmilzt bei 256°. Aus den Mutterlaugen von Conchinin- und Chininsulfat wurden Hydroconchinin und Hydrochinin abgeschieden. Das Hydroconchinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2.2,5H_2O$, bildet leicht verwitternde Prismen, welche bei 168° schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol und in Chloroform, weniger in Aether lösen. Die blaue fluorescirende Lösung in verdünnter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Chlor und überschüssigem Ammoniak dunkelgrün gefärbt. Das neutrale Sulfat krystallisirt in farblosen Nadeln, welches sich von dem Conchininsulfat durch seine Beständigkeit gegen übermangansaures Kalium in saurer Lösung auszeichnet. Das Hydrochinin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$, wird aus der blau fluorescirenden schwefelsauren Lösung durch Ammoniak gefällt. Es enthält lufttrocken 7,8 Proc. Krystallwasser, schmilzt bei 168°, zeigt mit Chlor und überschüssigem Ammoniak die gleiche Reaction wie Chinin, widersteht aber länger der Einwirkung des übermangansauren Kaliums.

1) New Remed. 9 S. 72.
2) Analyst 6 S. 162.
3) Repert. de Pharmac. 10 S. 337.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 855; Liebig's Ann. 214 S. 1.

Das neutrale Sulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_4H_2.8H_2O$, krystallisirt in losen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln.

Homochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, krystallisirt mit $2H_2O$ in pl Prismen, schmilzt bei 177°, löst sich leicht in Alkohol und in Ch form, in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und färbt mit Chlor und Ammoniak wie Chinin. Die schwefelsaure Lö entfärbt übermangansaures Kalium sofort. Das neutrale S $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2SO_4H_2.6H_2O$, krystallisirt in kurzen Prismen, welche schwer in kaltem Wasser lösen. — Vermischt man die Mutterla welche bei der Darstellung von Chininsulfat zuerst erhalten wird, einander mit Seignettesalz und Rhodankalium, bis durch letzteres Niederschlag mehr entsteht, übersättigt die klare, hellgelb gefärbte Lös mit Natronlauge und schüttelt die frei gemachten Alkaloide mit Ae aus, so hinterlässt dieser bei seinem Verdunsten eine braune, leicht wegliche Masse von eigenthümlichem Geruch. Aus dieser Masse ge beim Kochen mit Wasser die vorhandenen flüchtigen Basen fort, we zweckmässig in verdünnter Salzsäure aufgefangen werden. Diese Lös wird alsdann verdampft, der Rückstand mit Natronlauge vermischt mit Aether ausgezogen. Nachdem die ätherische Lösung wieder mit Wasser gewaschen wurde, bringt man zu derselben tropfenw ätherische Oxalsäurelösung, wobei das Cincholinoxalat als eine klei artige Masse niederfällt, welche sich bald in glänzende Blättchen setzt. Das aus dem Oxalat mittels Natronlauge abgeschiedene C cholin ist ein stark basisch reagirendes, blass gelbes Oel, welches Chlorkalk nicht gefärbt wird (vgl. J. 1881. 450).

Cinchonin und dessen Zersetzungsprodukte untersuchten Weidel und K. Hazura[1].

W. G. Whiffen[2] will in der Rinde von Cinchona cupre neues Alkaloid, Ultrachinin, gefunden haben. — C. H. Wood E. L. Barret[3] haben dasselbe nicht finden können.

E. A. Maumené[4] hat der französischen Akademie ein versieg Packet übergeben, welches die Beschreibung der synthetisc Darstellung des Chinins enthalten soll.

Synthetische Darstellung von Coffein und Th bromin. Das Xanthin hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$ und u scheidet sich von dem Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, durch den Minderge von 2 Kohlenstoff- und 4 Wasserstoffatomen. B. Strecker sp daher schon vor längerer Zeit die Vermuthung aus, dass die zweite ein Dimethylderivat der ersteren sei. Wenn man nun nach E. Fisch Xanthin in der zur Bildung des neutralen Salzes $C_5H_2N_4O_2Na_2$ nöth

1) Monatsh. der Chemie 1882 S. 770.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1881 S. 497.
Chemic. News 45 S. 6.
Compt. rend. 94 S. 968.
Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 453; Liebig's A
3.

enge Natronlauge löst, in der Siedehitze mit essigsaurem Blei fällt und s bei 130° getrocknete Salz mit der 1,5fachen Menge Jodmethyl 12 unden lang auf 100° erhitzt, die erhaltene Masse mit Wasser auskocht, it Schwefelwasserstoff fällt und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak erdampft, so erhält man Theobromin. Da dieses nach der Methode on Strecker leicht in Coffeïn übergeführt wird, so sind Theobromin nd Coffeïn als Dimethyl- bezieh. Trimethylxanthin aufzufassen. Mit em Xanthin sind aber Guanin und Sarkin nahe verwandt. Durch obige mwandlung des Xanthins in Coffeïn ist somit die Möglichkeit gegeben, iese Base, welche als der wirksamste Bestandtheil zweier wichtiger enussmittel ein besonderes Interesse hat, aus einem anderen Rohmaterial, em Guano, zu gewinnen (vgl. J. 1881. 450).

Gelsemin, das seit 1864 in Amerika gebräuchliche Alkaloid aus elsemium sempervirens und dessen Nachweis untersuchte E. Schwarz [1]).

Zur Herstellung von krystallisirtem Hyoscyamin zieht an nach Duquesnel [2]) fein zerstossene, frische Bilsenkrautsamen mit ochendem Alkohol unter Zusatz von 1 Th. Weinsäure auf 2000 Th. amen aus, destillirt den Alkohol ab, schüttelt das sich abscheidende üne Oel mit verdünnter Schwefelsäure aus, neutralisirt die Auszüge nähernd mit Kaliumbicarbonat, filtrirt, verdunstet zum Syrup, nimmt it Alkohol auf, filtrirt, destillirt denselben ab, verdunstet, löst in Wasser, rsetzt mit Kaliumbicarbonat im geringen Ueberschuss und schüttelt iederholt mit Chloroform aus. Der Chloroformauszug wird mit Schwefelure schwach angesäuert, mit reiner Thierkohle entfärbt, zum Syrup rdunstet, dieser mit trocknem, gefälltem kohlensaurem Calcium geischt, über Schwefelsäure verdunstet, fein zerrieben und mit Chloroform sgezogen. Um die Verdunstung des Chloroforms zu verlangsamen ird etwas Toluen zugesetzt; das Hyoscyamin bleibt dann in langen, rb- und geruchlosen Nadeln zurück (vgl. J. 1880. 460).

Das Verhalten von Lupinin wurde von G. Baumert [3]) unterecht (vgl. J. 1881. 457).

K. Bödeker [4]) hat aus Lycopodium complanatum ein rein tter schmeckendes Alkaloid, das Lycopodin, $C_{32}H_{52}N_2O_3$, in rblosen, bei 114 bis 115° schmelzenden Prismen abgeschieden. Es t dieses das erste Alkaloid, welches in Gefässkryptogamen nachgeiesen wurde.

Macallin, das Alkaloid der Macallarinde aus Yucatan soll nach osado [5]) mit Erfolg statt Chinin verwendet werden.

Bulgarisches Opium aus den Bezirken Küstendil, Lowtscha d Hatitz enthielt nach A. Teegarten [6]):

---

1) Pharm. Centralh. 1882 S. 597.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1882 Febr.
3) Liebig's Annal. 214 S. 361.
4) Liebig's Annal. 208 S. 363.
5) Monit. Pharm. Belge 3 S. 61.
6) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1882 Nr. 40.

Trocknes Opium von	Küstendil	Lowtscha	Hatitz
Durch Wasser extrahirbare Stoffe .	47,54 Proc.	50,58 Proc.	40,85 Proc.
Durch Wasser nicht extrah. Stoffe	31,73	36,14	51,02
Morphium	20,73	13,28	8,13

Patrouillard[1]) löst 4 Grm. schwefelsaures Morphium in 80 Kubikcentim. kochendem Alkohol, setzt eine Lösung von 2 Grm. Bromkalium in 4 Kubikcentim. Wasser hinzu, wäscht den Niederschlag mit heissem Alkohol aus und verdunstet das Filtrat. Das auskrystallisirte bromwasserstoffsaure Morphium wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser in langen, weissen Nadeln erhalten.

J. U. Lloyd hat die Löslichkeit einiger Morphiumsalze in Wasser und Alkohol (von 0,820) festgestellt; 1 Th. des Salzes löst sich in

	Wasser		Alkohol	
	bei 15,5°	bei 100°	bei 15,5°	bei 100°
Essigsaures Morphium	11,7	1,34	68,3	13,3
Salzsaures „	23,4	0,51	62,7	30,5
Schwefelsaures „	21,6	0,75	701,5	144,0

Künstliches Piperin wurde von L. Rügheimer[2]) dargestellt, indem er zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperinsäure das Chlorid derselben herstellte und dieses mit überschüssigem Piperidin, beide in Benzol gelöst, zusammenbrachte. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt vom salzsauren Piperidin ab und schüttelt die Benzollösung zur Entfernung des überschüssigen Piperidins und einer färbenden basischen Verbindung wiederholt mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser durch. Bleibt die Lösung jetzt einige Zeit stehen, so krystallisirt die Piperinsäure, welche das Chlorid noch verunreinigte, zum grössten Theile aus. Man trennt durch Filtration, destillirt den grössten Theil des Benzols ab, versetzt mit Ligroin bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages, nach dessen Entfernung durch Abfiltriren man freiwillig verdunsten lässt. Das Piperin hinterbleibt in gut ausgebildeten Krystallen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin bei 125 bis 127° schmolzen.

Das Podophyllin des Handels besteht nach V. Podwyssotzki[3]) aus Pikropodophyllin, Podophyllotoxin, Pikropodophyllinsäure, Podophylloquercetin und Podophyllinsäure. Zur Herstellung von Podophyllotoxin wird Podophyllumwurzel mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erschöpft, der Destillationsrückstand des Auszuges mit 2 Vol. absoluten Aethers gemischt, wodurch Podophyllinsäure ausfällt, mit der zwanzigfachen Menge Petroleumäther versetzt, das ausgefallene Podophyllotoxin bei 35° getrocknet, in der geringsten Menge

---

1) Journ. de Pharmac. 5 S. 365.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1391.
3) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1881 Nr. 44 bis 50.

Chloroform gelöst und abermals mit Petroleumäther gefällt. Aehnlich kann das Podophyllotoxin aus dem käuflichen Podophyllin gewonnen werden, wird jedoch dann nicht von gleicher Reinheit erhalten. Zur Darstellung des Pikropodophyllins bedient man sich des Chloroformauszuges aus Podophyllumwurzel oder käuflichem Podophyllin. Derselbe wird eingedampft, mit Petroleumäther ausgekocht, in Alkohol gelöst, mit Kalkhydrat im grossen Ueberschuss gemischt, zur Trockne verdampft, der zerriebene Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und aus dem Filtrat durch Concentriren oder Wasserzusatz das Pikropodophyllin abgeschieden. Um es zu reinigen, wird es mit 50procentigem Spiritus, welchem etwas Ammoniak zugesetzt ist, gewaschen.

Quassiin. A. Christensen[1]) kocht 5 Kilogrm. Quassiaholz mit Wasser aus, verdunstet bis auf 1,5 Liter, filtrirt, fällt das Filtrat mit Gerbsäure, trocknet den Niederschlag mit Bleicarbonat ein, zieht mit Weingeist aus und verdunstet zur Krystallisation. Quantitative Bestimmungen zeigten, dass, wenn der Gehalt an Quassiin für den Werth des Quassiaholzes als maassgebend angenommen werden soll, das Holz von Picraena excelsa in manchen Fällen viel besser sein kann als das von Quassia amara und dass es in so fern keine grosse Berechtigung hat, wie es mehrere Pharmacopöen gethan haben, die erstere Sorte, das jamaikanische Holz zu verbieten. Die Zusammensetzung des Quassiins entspricht der Formel $C_{31}H_{42}O_9$.

Quebracho. Nach O. Hesse[2]) enthält die Rinde von Apidosperma Quebracho ausser Apidospermin ein neues Alkaloid, Quebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_3$. Es ist eine starke Pflanzenbasis und ziemlich stark giftig, da 40 Milligrm. ein Kaninchen rasch tödten. — Aus der weissen Quebrachorinde hat Hesse Apidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$, ferner Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin und Quebrachin dargestellt. Die rothe Quebrachorinde ergab das stark bitter schmeckende Alkaloid Loxopterygin.

C. Arnold[3]) beschreibt neue Farbenreactionen der giftigen Alkaloide.

Organische Farbstoffe.

a) *Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe.*

Die Verfälschung der Cochenille mit mineralischen Stoffen wird nach J. Löwe[4]) in folgender Weise ausgeführt. Man setzt die Cochenille einer Atmosphäre von heissem Wasserdampf mit der Vorsicht aus, dass dieselbe nicht durch Condensationswasser benetzt wird, sondern

1) Archiv der Pharm. 220 S. 481.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2308; Liebig's Annal. 211 S. 249.

3) Archiv der Pharm. 220 S. 561.

4) Dingl. pol[illegible] 246 S. 90.

nur unter Dampf steht. Die Körner schwellen dabei zu ihrem mehrfachen Volumen auf und aus ihren Reifen schwitzt in geringer Menge ein rother stark klebender Saft, der als Bindemittel für die später zuzuführende mineralische Beschwerung dient. Sobald die Körner ihr Volumen nicht mehr ändern, entzieht man sie der heissen Dampfatmosphäre, bläst den Dampf ab, bringt sie in einen Kolben oder bei grösserer Menge in eine Trommel, fügt das mineralische Beschwerungsmittel in der Höhe von 10 bis 12 Proc. hinzu und setzt den Inhalt des Kolbens oder der Trommel so lange in Umdrehung, bis das Beschwerungsmittel von dem ausgeschwitzten klebenden Safte der Körner völlig gebunden ist. Die Körner werden nach Schluss dieser Behandlung ausgeschüttet und in einem warmen Luftstrome getrocknet, wobei sie auf ihr anfängliches Volumen wieder einschrumpfen und in ihren Falten das Beschwerungsmittel bergen und festhalten. Durch dieses Verfahren wird weder das zugesetzte weisse Beschwerungsmittel geröthet, noch die dunklen Zusätze deutlich sichtbar, weil der grösste Antheil derselben durch die Falten der getrockneten Cochenille verdeckt und festgehalten ist und ein verdächtiges Abstauben nach dem Trocknen der Waare nicht leicht stattfindet. Organische Stoffe werden wohl nie zur Beschwerung angewendet, da dieses Verfahren des geringen Gewichtes wegen zu wenig rentabel ist. Reine Cochenille enthält bis 0,5 Proc. Asche.

Die gelben Farbstoffe der Galangawurzel. Durch Ausziehen der zerkleinerten Galangawurzel mit Weingeist, Behandeln des Destillationsrückstandes mit Aether und Verdunsten desselben, hat E. Jahns[1]) aus dem mit etwas Wasser versetzten Rückstande beim Stehen einen Krystallbrei erhalten, welcher mit Chloroform abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt hellgelbe Krystalle lieferte. Diese wurden in der 30 bis 40fachen Menge heissen Weingeistes gelöst. Beim Erkalten schied sich Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6.H_2O$, in schwefelgelben, flachen, bei 221° schmelzenden Nadeln aus, welches in Wasser fast unlöslich, aber löslich in 43 Th. absolutem Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform sind. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit intensiv gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure gibt er eine gelbe Lösung mit ausgezeichneter blauer Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung olivengrün. Aus der vom Kämpferid abfiltrirten alkoholischen Lösung wurde beim Verdunsten zunächst Galangin, dann Alpinin erhalten. Das Galangin, $C_{15}H_{10}O_5.H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblich-weissen, bei 214° schmelzenden Nadeln, deren Lösung in Schwefelsäure nicht fluorescirt, welche aber sonst dem Kämpferid ähnlich sind. Alpinin, $C_{17}H_{12}O_6$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 173° schmelzen, sich aber sonst dem Kämpferid sehr ähnlich verhalten.

Farbstoffe der chinesischen Gelbbeeren, der Kapern und der Raute. Das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren

1) Archiv der Pharm. 220 S. 161.

ist nur von Stein untersucht worden, welcher es für identisch mit dem Rutin der Gartenraute hielt. P. Förster[1]) hat nun chinesische Gelbbeeren, welche im Wesentlichen aus den getrockneten, unentwickelten Blüthenknospen der im nördlichen China wachsenden Sophora japonica bestanden, mit Wasser ausgezogen und durch wiederholtes Umkrystallisiren das reine Glycosid erhalten. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure gibt dasselbe Isodulcit und 47 Proc. eines gelben, dem Quercetin sehr ähnlichen Farbstoffes, dessen Abkömmlinge aber verschieden sind. Da dieses Glycosid mit dem Quercitrin nicht identisch ist, so nennt es Förster Sophorin und das Spaltungsprodukt Sophoretin. Die mit Essig durchtränkten Kapern von Capparis spinosa ergaben 0,5 Proc. Rutin, welches bei der Spaltung 47 Proc. eines gelben Farbstoffes und 57 Proc. Isodulcit lieferte. Das Glycosid der Gartenraute (Ruta graveolens), welches ebenfalls durch Ausziehen mit Wasser erhalten, durch Behandeln mit kochendem Alkohol und Aether, sowie durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde, lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Zahlen, welche den oben beim Gelbbeeren- und Kaperglycosid angeführten sehr nahe kommen. Das Spaltungsprodukt ist nach Zwenger und Dronke Quercetin.

Curcumin hat nach neueren Mittheilungen (J. 1881. 416) von C. L. Jackson[2]) die Formel $C_{14}H_{14}O_4$; das rothe krystallinische Kaliumsalz entspricht der Zusammensetzung $K_2C_{14}H_{12}O_4$. Dieses gibt mit Jodäthyl behandelt Diäthylcurcumin, welches mit Kaliumpermanganat Aethylvanilinsäure liefert.

Ruberin, der Farbstoff des bekannten Giftpilzes Agaricus ruber, ist nach T. L. Phipson[3]) rosaroth, mit lebhaft blauer Fluorescenz.

Thevetinblau, der Farbstoff aus Thevetia nereifolia, ist nach C. J. Warden[4]) unlöslich in Wasser, Chloroform und Aether, löslich in Alkohol und Alkalien.

Nach W. C. Stehle[5]) enthält die Wurzelrinde der Baumwollpflanze 8 Proc. eines in Alkohol löslichen Farbharzes von der Farbe der Cochenille. Es wird von Alkalien grün gelöst.

Nach weiteren Mittheilungen von Sadtler und Rowland[6]) über das Beth-a-barra genannte Holz (vgl. J. 1881. 416) unterscheidet sich der Farbstoff desselben von dem ähnlichen Brasilin, Hämatoxylin und Santalin in alkoholischer Lösung durch folgende Reactionen:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 214.
2) Americ. Chem. Journ. 4 S. 77.
3) Chemic. News 46 S. 199.
4) Pharm. Journ. and Transact. 1881 S. 417.
5) Deutsche Allgem. Polyt. Zeit. 9 S. 456.
6) Americ. Journ. of Pharmac. 11 S. 49.

Reagentien	Brasilin	Hämatoxylin	Santalin	Beth-a-barra
Alkalien	weinrothe Lös.	purpurröthliche Lösung	weinrothe Lös.	weinrothe Lös.
schwache Säuren	orange Ndschlg.	blassrothe Lös.	hellrother Niederschlag	gelber Ndschlg.
conc. Säuren	gelbe Lösung	blassrothe Lös.	dunkelrotheLös.	gelbe Lösung
Alaunlösung	carmoisinrother Niederschlag	gelbe in violett übergehende Lösung	Santalin gefällt	Farbstoff ausgefällt, verb. sich nicht mit Al_2O_3
Kalkwasser	carmoisinrother Niederschlag	purpurbläulicher Ndschlg.	röthlichbrauner Niederschlag	weinrothe Lös.
Eisenoxydulsalze	purpurschwärzlicher Ndschlg.	bläulichschwarzer Niederschlag	röthlichvioletter Niederschlag	röthlich chocoladebrauner Niederschl.
Eisenoxydsalze	bräunlichrother Niederschlag	schwarzer Niederschlag	röthlichbrauner Niederschlag	chocoladebrauner Niederschl.
Kupfersalze	bräunlichrother Niederschlag	purpurne Lös.	rother Ndschlg.	brauner in gelb übergehender Niederschlag
Bleisalze	carmoisinrother Niederschlag	violette Lösung	röthlichvioletter Niederschlag	ziegelrother Niederschlag
Quecksilbersalze	gelber Ndschlg.	gelbe Lösung	scharlach Niederschlag	orangegelber Niederschlag
Silbersalze	gelber Ndschlg.	grauer Ndschlg.	röthlichbrauner Niederschlag	tiefrother Niederschlag
Brechweinstein	rosenrother Niederschlag	purpurne Lös.	kirschrother Niederschlag	orange Ndschlg.
Zinnchlorür	rother Ndschlg.	purpurner Niederschlag	rother Ndschlg.	gelber Ndschlg.
Natrium-Aluminat	weinrother Niederschlag	purpurner Niederschlag	rother Ndschlg.	weinrother Niederschlag

b) *Theerfarbstoffe.*

1. Farbstoffe der Benzolgruppe. Zur Herstellung von Theerfarben mittels Elektrizität wird nach E. D. Kendall in Brooklyn (Am. P. Nr. 256 330) Nitrobenzol oder Nitrotoluol in einer porösen Zelle in ein mit Schwefelsäure haltigem Wasser gefülltes Gefäss gesetzt und mit der negativen Elektrode einer Batterie verbunden. Es bildet sich Anilin oder Toluidin, welches nun abermals der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird, aber in Verbindung mit dem positiven Pole, an welchem sich jetzt rothe, blaue oder grüne Farbstoffe niederschlagen (vgl. Färberei).

Nach Ph. Greiff in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 19 304) lässt man zur Herstellung von Farbstoffen der Rosanilin-

gruppe auf Anilin und Toluidin oder deren Salze Nitrotoluol, welches in der Seitenkette einfach oder mehrfach chlorirt oder bromirt ist, oder die von diesen Chloriden sich ableitenden Alkohole oder Aether einwirken bei Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Stoffen, wie Eisen, dessen Oxyde oder Salze.

Zur Ueberführung von Paraleukanilin (vgl. J. 1879. 1009) in Farbstoffe der Rosanilinreihe werden nach Angabe der Farbwerke (vorm. Meister, Lucius und Brüning) in Höchst (D.R.P. Nr. 19 484) die Salze des Paraleukanilins $CH(C_6H_4NH_2)_3$ und seiner Homologen mit den Hydraten von Eisenoxyd, Manganoxyd oder Kupferoxyd erhitzt. Eine innige Mischung von 1 Th. salzsaurem Leukanilin mit einem Ueberschuss von Eisenoxydhydrat wird z. B. so lange auf 120 bis 160° erhitzt, bis eine metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden ist. Durch Auskochen der Masse mit Wasser, Filtriren der erhaltenen Lösung und Versetzen des Filtrats mit Kochsalz erhält man den gebildeten Farbstoff, der, wenn erforderlich, nach bekannten Methoden gereinigt werden kann.

Ferner werden nach dem D. R. P. Nr. 19 766 derselben zur Herstellung von Farbstoffen durch Erhitzen von acetylirten Basen mit wasserentziehenden Mitteln die Acetylverbindungen der primären und secundären aromatischen Basen für sich oder mit dem Salz einer aromatischen Base mit einem wasserentziehenden Mittel erhitzt. Einen gelben Farbstoff (Flavanilin) erhält man durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 230 bis 250°, wobei noch salzsaures Anilin zugegen sein kann. Man kann auch die Methyl- und dergl. Abkömmlinge dieser Farbstoffe sowie deren Sulfosäuren auf bekannte Weise darstellen.

Nach O. Fischer und C. Rudolph[1]) erhitzt man zur Herstellung dieses neuen Farbstoffes, Flavanilin genannt, welcher sich durch eine, besonders auf der Seidenfaser schön hervortretende moosgrüne Fluorescenz auszeichnet, Acetanilid mit Chlorzink auf 250 bis 270°, kocht die Schmelze mit Salzsäure aus und scheidet den Farbstoff aus der Lösung durch Aussalzen unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron ab. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Farbstoff besteht aus den einfachsauren Salzen einer starken zweisäurigen Base, welche auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali aus der verdünnten wässerigen Lösung der Salze zuerst als milchiger Niederschlag abgeschieden wird. Nach kurzer Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange farblose Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol löslich sind. Aus Benzol umkrystallisirt bildet die Base 25 Millim. lange, weisse Prismen, welche bei 97° schmelzen. Die Bildung des Flavanilins aus Acetanilid lässt sich durch die folgende Gleichung ausdrücken: $2C_8H_9NO = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O$. Erhitzt man Flavanilin in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl auf 110°, so scheiden sich rothe Nadeln von jodwasserstoffsaurem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1500.

Monäthylflavanilin, $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$ ab. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak, so wird das Aethylflavanilin als farblose, harzige Masse abgeschieden. Die Salze dieser Base haben einen mehr rothen Ton als Flavanilin und färben Seide orange. Wird Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoësäure auf 170° erhitzt, so entsteht Phenylflavanilin, welches schön krystallisirt, jedoch ebenfalls nur gelbgefärbte Salze bildet. Um Flavenol, $C_{16}H_{13}NO$, zu erhalten, wird die Lösung des Flavanilins in concentrirter Salzsäure oder in überschüssiger Schwefelsäure stark mit Wasser verdünnt, durch Eis sorgfältig abgekühlt und nun mit einem geringen Ueberschuss von Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei rasch hell. Man leitet dann einen kräftigen Luft- oder Kohlensäurestrom durch die Lösung, um die Spuren unverbrauchter Salpetrigsäure abzutreiben, und kocht rasch auf. Alsbald entweicht Stickstoff unter Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit. Wenn die Gasentwickelung aufhört, wird noch heiss mit Ammoniak versetzt und der voluminöse Niederschlag ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Flavenol in farblosen Blättchen; es zeigt sowohl sauren, wie basischen Charakter. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es Flavolin, $C_{16}H_{13}N$. Das Flavanilin scheint die Monoamidoverbindung des Flavolins zu sein.

Die Herstellung von Sulfosäuren will K. Oehler[1] in Offenbach (D. R. P. Nr. 19 847) durch Einwirkung des Aethionsäureanhydrides (Aethylen mit Schwefelsäureanhydrid) und des Aethionsäurechlorhydrins auf Rosanilinfarbstoffe erhalten. Das Aethionsäurechlorhydrin, $C_2H_4.SO_3Cl.SO_3H$, wird durch Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid erhalten. 1 Th. der getrockneten Basen oder äquivalente Mengen von deren Salzen werden mit 3 bis 4 Th. Aethionsäureanhydrid oder Aethionsäurechlorhydrin in geeigneter Weise zusammengebracht; die Mischung wird einige Zeit auf 100° erwärmt, bis eine Probe sich vollständig in verdünnten Alkalien löst; sodann stellt man auf bekanntem Wege die Salze der gebildeten Sulfosäuren dar. Ebenso wie das Aethionsäurechlorhydrin wird das von T. Purgold[1]) erhaltene Einwirkungsprodukt von Chloräthyl auf Schwefelsäureanhydrid verwendet, da dieses Produkt zum Theil aus Aethionsäurechlorhydrin besteht (vgl. J. 1881. 419).

Das Verfahren zur Darstellung von Rosanilinsulfosäuren von Kalle u. Comp. in Biebrich (D. R. P. Nr. 19 715) beruht darauf, dass die sauren schwefelsauren Salze des Rosanilins bei vorsichtiger Erhitzung ziemlich glatt unter Wasserabspaltung in die Sulfosäuren desselben übergehen. 30 Kilogrm. Rosanilin oder auch Pararosanilin werden z. B. mit 20 Kilogrm. Schwefelsäure von 60° B., welche zuvor mit 100 bis 200 Liter Wasser verdünnt wurden, angerührt. Man fügt, um die Masse locker zu machen, 400 Kilogrm. reinen Sand hinzu und dampft unter Rühren zur Trockne. Der Rückstand wird bei 130 bis

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1873 S. 502.

140⁰ getrocknet und gepulvert. In einem passenden, mit Rührer versehenen Gefäss setzt man das Gemisch 5 bis 6 Stunden lang einer Temperatur von 180 bis 200⁰ aus. Es ist vortheilhaft, aber nicht nöthig, dabei einen indifferenten Gasstrom, z. B. trockene Kohlensäure, durch das Gefäss gehen zu lassen. Bei richtig geleiteter Operation dürfen höchstens Spuren von Schwefligsäure entweichen. Die so behandelte Masse wird bis zur Erschöpfung mit Wasser ausgekocht und der Auszug mit Kalkmilch übersättigt. Dabei scheidet sich, mit Calciumsulfat gemischt, etwas unverändertes Rosanilin aus, welches zu neuen Operationen verwendet werden kann. Das in Lösung befindliche Kalksalz der Rosanilinsulfosäure wird auf bekannte Weise in das Natronsalz verwandelt.

Zur Herstellung der Sulfosäuren von Rosanilinen, Anthrachinen, Alizarin, Amidoazobenzol u. dergl. kann man nach Kalle (D. R. P. Nr. 19 721) statt Schwefelsäureanhydrid auch Schwefelsäuremonohydrat in Verbindung mit Wasser bindenden Stoffen verwenden. Löst man z. B. Metaphosphorsäure in 2 Th. Schwefelsäure, H_2SO_4, so erhält man eine dickliche Flüssigkeit, welche, obwohl sie kein Schwefelsäureanhydrid als solches enthält, ebenso stark, aber gleichmässiger sulfurirend wirkt, als eine rauchende Schwefelsäure von 25 bis 30 Proc. Anhydridgehalt. 3 Th. möglichst wasserfreier Metaphosphorsäure werden z. B. unter Erwärmen in 7 Th. reinem Schwefelsäuremonohydrat gelöst. In das Gemisch trägt man nach und nach 2 Th. trockenes, schwefelsaures oder salzsaures Rosanilin ein. Die Sulfurirung verläuft bereits bei der Temperatur des Wasserbades, schneller und vollständiger jedoch bei 120 bis 130⁰. Sie ist als vollendet zu betrachten, wenn eine herausgenommene Probe sich vollständig in verdünnter Alkalilauge mit gelblicher Farbe löst. Statt der Rosanilinsalze können auch rosanilinhaltige Abfallfarben, wie solche unter dem Namen Cerise, Grenadin, Marron u. s. w. bekannt sind, in Anwendung kommen. Die erhaltene Schmelze wird in allen Fällen in Wasser gegossen und auf bekannte Weise das Kalksalz, aus diesem das Natronsalz der Sulfosäuren dargestellt. Man erhält daneben alle Phosphorsäure als Calciumphosphat mit Calciumsulfat gemengt. Durch Behandeln dieses Rückstandes mit der berechneten Schwefelsäuremenge lässt sich die Phosphorsäure in Lösung bringen und durch Abdampfen und Glühen wieder in Metaphosphorsäure überführen.

Die Bedingungen der Rosanilinbildung untersuchten A. Rosenstiehl und Gerber[1]). Von der Annahme ausgehend, dass die Rosaniline als tertiäre aromatische Amidalkohole anzusehen seien, welche die ersten Glieder einer homologen Reihe bilden, wurden die reinen Basen mit Arsensäure oxydirt. Ein Gemenge von Anilin und Paratoluidin gab das bekannte Rosanilin, das Gemenge von 1 Mol. α-Metaxylidin und 2 Mol. Anilin gab ein ebenfalls 20 Atome Kohlenstoff enthaltenes, dem vorigen gleiches Rosanilin. Das den grössten

1) Compt. rend. 94 S. 1319; 95 S. 238.

Theil des durch Oxydation von 2 Mol. Ortho- und 1 Mol. Paratoluidin erhaltenen Toluolroths bildende Rosanilin ist nur schwierig rein zu erhalten, leichter das entsprechende Leukanilin, welches identisch ist mit dem aus Paranitrobenzaldehyd mit 2 Mol. Orthotoluidinchlorhydrat und Chlorzink, durch nachfolgende Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltenen. Das im Toluolroth enthaltene Rosanilin enthält 21 Atome Kohlenstoff und ist demnach das dritte Glied der homologen Reihe. Ein isomeres desselben wurde durch Einwirkung von Arsensäure auf ein Gemenge von Mesidin (Amidotrimethylbenzin) und Anilin erhalten. Ein fünftes Rosanilin erhält man durch Oxydation von 1 Mol. α-Metaxylidin in Gegenwart von 2 Mol. Orthotoluidin; der entsprechende Kohlenwasserstoff, das Trikresylmethan, $C_{22}H_{22}$ schmilzt bei 73° und siedet bei 377°. Ein sechstes Rosanilin erhält man durch Oxydation von α-Metaxylidin in Gegenwart von 2 Mol. γ-Metaxylidin; es enthält wahrscheinlich 24 Atome Kohlenstoff. Paratoluidin, α-Metaxylidin und Mesidin liefern beim Erhitzen mit Arsensäure für sich allein oder zu je zwei zusammen erst dann rothe Farbstoffe, wenn sie mit Anilin, Orthotoluidin oder γ-Metaxylidin gemischt werden. Auch diese Basen geben unter sich mit Arsensäure erhitzt kein Fuchsin. Metatoluidin und das symmetrische Xylidin geben weder für sich noch mit einer der übrigen genannten Basen gemischt Fuchsin (vgl. J. 1879. 1011).

Nach Untersuchungen von E. Nölting[1]) über die Abkömmlinge des Rosanilins tauschen die Haloidverbindungen der aromatischen Reihe ihr Halogen nur dann leicht aus, wenn das aromatische Radical gleichzeitig die Nitrogruppe enthält. Monochlorbenzol, C_6H_5Cl wird z. B. von Ammoniak nicht angegriffen, Chlordinotrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ gibt dagegen leicht Dinitranilin, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$. Auch auf Rosanilin wirken die aromatischen Chlorverbindungen nicht ein, die Nitroverbindungen geben aber damit Substitutionsprodukte, welche als Farbstoffe jedoch zu theuer sind. Erhitzt man 1 Mol. Rosanilin mit 1 Mol. Chlordinitrobenzol und Essigsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 180 bis 200°, kocht die Masse mit angesäuertem Wasser aus, filtrirt, trocknet und wäscht mit Benzin aus, so erhält man das Chlorhydrat der neuen Farbbase, welche durch Natronlauge abgeschieden werden kann. In mit Essigsäure versetztem Wasser gelöst kann sie direkt zum Färben benutzt werden und gibt dann auf Seide granatrothe bis kastanienbraune Töne, welche gegen Licht und Säuren beständig sind. Der Farbstoff ist als Dinitrophenylrosanilin, $C_{20}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_2N_3.H_2O$ anzusehen, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_{20}H_{19}N_3.H_2O + C_6H_3Cl(NO_2)_2 = C_{20}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_2N_3.HCl + H_2O.$$

O. Doebner[2]) untersuchte die Verbindungen des Benzo-

1) Bullet. de la Soc. chim. 37 S. 390; Bullet. de Mulhouse 1882 S. 92.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 232.

richlorids mit organischen Basen. 1 Mol. Benzotrichlorid gibt beim gelinden Erwärmen mit 2 Mol. Anilin das Chlorhydrat von Benzenyldiphenylamidin, $C_6H_5C.NC_6H_5.NHC_6H_5$. Wird der Versuch so geleitet, dass das Benzotrichlorid nicht auf den Ammoniakrest, sondern auf den Kern des Anilins einwirkt, so bildet sich als Hauptprodukt das Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols nach der Gleichung:

$$C_6H_5CCl_3 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5C.C_6H_4NH_2.C_6H_4NH + 3HCl.$$

Die beste Ausbeute liefert eine Methode, welche dem Coupier'schen Process der Fuchsindarstellung (vgl. J. 1879. 1010) ähnlich ist. 40 Th. Anilinchlorhydrat, 45 Th. Nitrobenzol, 40 Th. Benzotrichlorid und 5 Th. Eisenfeile werden am aufsteigenden Kühler 3 bis 4 Stunden einer Temperatur von 180° ausgesetzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung bildet sich ein blauvioletter Farbstoff. Zur Isolirung desselben wird die tiefgefärbte Masse in heisses Wasser gegossen und durch einen lebhaften Wasserdampfstrom das unveränderte Nitrobenzol entfernt. Die violette Lösung wird nach Zusatz von etwas Salzsäure filtrirt, der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Aus der vereinigten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols, $C_{19}H_{16}N_2.HCl$ in kleinen, dunkelblauen Krystallen aus, welches durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser gereinigt wird. Wolle und Seide werden durch die Lösungen des Chlorhydrats und anderer Salze der Base blauviolett, indess nicht sehr ausgibig gefärbt. Das Diamidotriphenylcarbinol selbst wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Alkalien als bläulicher, flockiger Niederschlag gefällt. In der Wärme durch Alkali gefällt, wird die Base fein krystallinisch. Aether nimmt die frisch gefällte Base auf und hinterlässt sie als ein allmählich erstarrendes Oel. In heissem Alkohol löst sie sich mit violetter Farbe und scheidet sich nach dem Erkalten in kleinen, undeutlichen, schwach gelb gefärbten Krystallen ab. Sie besitzt, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2O$. Die violette Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wird beim Kochen mit Zinkstaub bald entfärbt. Die vom Zink abfiltrirte Lösung wird mit Natronlauge übersättigt, wodurch das Zinkoxyd in Lösung geht, während die Leukobase als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Aether nimmt dieselbe leicht auf und hinterlässt sie als allmählich erstarrendes Oel. Zur Reinigung wurde sie aus Benzol umkrystallisirt, sie bildet dann compakte, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 105 bis 106°, welche auf 120° erhitzt Benzol verlieren und dann den Schmelzpunkt 139° zeigen. Sowohl aus Aether als auch aus Alkohol wurde das Diamidotriphenylmethan, $C_{19}H_{18}N_2$ in concentrisch gruppirten Krystallen erhalten. Erhitzt man die methylalkoholische Lösung des Diamidotriphenylcarbinols mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 120°, so geht die violette Farbe der Lösung in die charakteristische Nuance des Malachitgrüns über. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols hinterbleibt das Jodmethylat des Malachitgrüns,

$C_{23}H_{26}N_2O.2CH_3J$ (vgl. J. 1879. 1018). Wie Jodmethyl reagi
auch andere Alkyljodide, z. B. Jodäthyl, Jodamyl auf Diamidotriphen
carbinol, indem sie die entsprechenden grünen Farbstoffe liefern, wel
sich auch aus Diäthylanilin, Diamylanilin u. s. w. bei Behandlung
Benzotrichlorid und Chlorzink bilden. Erhitzt man Diamidotriphen
carbinol mit Anilinchlorhydrat auf 180 bis 200°, so bildet sich
blaugrüner, durch seine Eigenschaften wenig ausgezeichneter Farbst
von der Zusammensetzung $C_6H_5C.OH(C_6H_4NHC_6H_5)_2$. Derselbe st
zum Diamidotriphenylcarbinol in derselben genetischen Beziehung
das Anilinblau, das Triphenylrosanilin zum Triamidotriphenylcarbin
dem Rosanilin. Ein jedenfalls mit dem erwähnten identischer, bl
grüner Farbstoff wird durch Einwirkung von Benzotrichlorid und Chl
metallen auf Diphenylamin erhalten. Auch andere secundäre Bas
wie Monomethylanilin liefern mit Benzotrichlorid blaugrüne Farbsto
die noch nicht näher untersucht sind, aber an technischem Werth w
hinter den aus tertiären Basen gebildeten zurückstehen.

Das Diamidotriphenylcarbinol ist die Muttersubstanz, von welch
die grünen Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei Stickstoffatomen in d
selben Weise sich ableiten wie das Methylviolett vom Rosanilin. D
Gruppe von Disubstitutionsderivaten des Triphenylcarbinols ist hier
in gleicher Weise vervollständigt wie diejenige der Trisubstitutio
derivate.

$C_6H_5\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{smallmatrix}$	$OHC_6H_4\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{smallmatrix}$
Dioxytriphenylcarbinol (Benzaurin)	Trioxytriphenylcarbinol (Aurin
$C_6H_5\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{smallmatrix}$	$NH_2C_6H_4\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{smallmatrix}$
Diamidotriphenylcarbinol	Triamidotriphenylcarbinol (Rosanili
$C_6H_5\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NHC_6H_5\\C_6H_4NHC_6H_5\end{smallmatrix}$	$C_6H_5NHC_6H_4\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4NHC_6\\C_6H_4NHC_6\end{smallmatrix}$
blaugrün	(Anilinblau)
$C_6H_5\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$	$(CH_3)_2NC_6H_4\underset{OH}{C}{<}\begin{smallmatrix}C_6H_4N(CH_3\\C_6H_4N(CH_3\end{smallmatrix}$
Malachitgrün	Methylviolett

Sehr merkwürdig ist der Einfluss, welchen bei diesen durc
analog construirten beiden Gruppen der Eintritt einer Hydroxylgru
sowie einer Amidogruppe bez. einer alkylirten Amidogruppe auf
physikalischen Eigenschaften der Verbindung ausübt. Die Eigensc
zu färben, ist bei dem Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinol, d
Salze violett sind, nur sehr wenig ausgeprägt, während die rothen S
des Trioxy- und Triamidotriphenylcarbinols ausgesprochene Farbst
sind. Die Verwandtschaft zur Faser kommt in hohem Grade dag
den Tetraalkylderivaten des Diamidotriphenylcarbinols zu, deren S
grüne Farbstoffe sind, während die Alkylderivate des Triamidotriphe

carbinols blaue bez. violette Farbstoffe darstellen. Die Theorie deutet die in der aromatischen Reihe zur Einführung von Hydroxyl- und Amidogruppen allgemein angewandten Methoden an, nach welchen man aus der Gruppe des Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinols in die Gruppe des Trioxy- und Triamidotriphenylcarbinols wird gelangen können.

Bei Herstellung von Farbstoffen aus Paranitrobittermandelöl entsteht nach O. Fischer in München (D. R. P. Nr. 16766 u. 16707) durch Einwirkung von 2 Mol. Anilin auf 3 Mol. Nitrobittermandelöl ein Zwischenprodukt, welches erst bei langem Kochen mit starken Säuren in Nitrodiamidotriphenylmethan übergeht. Ebenso verhalten sich Anilinsalze mit anderen leicht flüchtigen Säuren. Wendet man aber Salze der primären Anilinbasen mit schwer oder nicht flüchtigen Säuren an, so reagiren 2 Mol. Anilin u. s. w. mit 1 Mol. Nitrobittermandelöl und bilden direkt die Nitroleukobase, welche dann entweder gleich oder nach Reduction der Nitrogruppe oxydirt werden kann. Durch Condensiren des Paranitrobittermandelöles mit secundären und tertiären aromatischen Aminen erhält man Nitroleukobasen, welche durch Reduction der Nitrogruppe in Abkömmlinge des Leukanilins übergeführt werden. Aus diesen werden Farbstoffe gebildet durch direkte Oxydation oder durch Oxydiren der methylirten, äthylirten, benzylirten und phenylirten Leukobasen, oder durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren und Phenyliren der aus den Leukanilinabkömmlingen erhaltenen Farbstoffe. Die Leukobasen und Farbstoffe können auch in Sulfosäuren übergeführt werden. — Aus Paranitrobittermandelöl und Diphenylamin entsteht z. B. eine Nitroleukobase: $C_6H_4.NO_2.COH + 2C_6H_5.NHC_6H_5 = C.C_6H_4NO_2(C_6H_4NH.C_6H_5)_2H + H_2O$. Diese Nitrobase wird durch Reduction in ein Diphenylparaleukanilin übergeführt: $C.C_6H_4.NO_2(C_6H_4.NH.C_6H_5)_2H + 6H = 2H_2O + C.C_6H_4.NH_2(C_6H_4.NH.C_6H_5)_2H$. Dieses Diphenylparaleukanilin liefert bei direkter Oxydation Diphenylrosanilin, $C_{31}H_{27}N_3O$. Durch Phenyliren entsteht ein Triphenylleukanilin, welches durch Oxydation in Triphenylrosanilin übergeführt wird. Ebenso kann Triphenylrosanilin erhalten werden durch Phenylirung des oben genannten Diphenylrosanilins. Ein Gemisch von 5 Th. Paranitrobittermandelöl, 12 Th. Diphenylamin und 12 Th. Chlorzink wird so lange auf 100° erhitzt, bis das Aldehyd verschwunden ist. Die so erhaltene Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei das Condensationsprodukt als grünlichgelbe Masse zurückbleibt: $C_6H_4.NO_2.COH + 2C_{12}H_{11}N = C_{31}H_{25}N_3O_2 + H_2O$. Dieses Produkt wird mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür erhitzt, bis eine durch Wasser abgeschiedene Probe in Alkohol leicht löslich ist. Man fällt nun mit Wasser und stellt aus dem abgeschiedenen Zinn haltigen Hydrochlorat in gewöhnlicher Weise die reine Amidobase dar: $C_{31}H_{25}N_3O_2 + 6H = C_{31}H_{27}N_3 + 2H_2O$. Durch Oxydation, z. B. Erhitzen mit Quecksilberoxydsalzen, Arsensäure oder Nitrobenzol unter Zusatz von wenig Eisenchlorür erhält man aus dem Diphenylleukanilin

einen violetten Farbstoff, dessen Salze in Alkohol leicht löslich sind und welcher durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfosäuren verwandelt werden kann. An Stelle des Diphenylamins kann man andere secundäre und tertiäre aromatische Amine, wie Methyl-, Aethyl-, Benzyldiphenylamin, Tolylphenylamin, sowie die methylirten, äthylirten, benzylirten Aniline und deren Homologe anwenden (vgl. J. 1881. 426).

O. Fischer (D. R. P. Nr. 16 750) gibt ferner ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe aus Nitroleukobasen des Triphenylmethans. Durch Einwirkung von Paranitrobenzaldehyd auf Anilinsalze bei Gegenwart von Chlorzink erhält man Paranitrodiamidotriphenylmethan.

$C_6H_4.NO_2.COH + 2C_6H_5.NH_2 = C(C_6H_4NH_2)_2C_6H_4NO_2.H + H_2O.$ Diese Nitrobase liefert bei der Reduction Paraleukanilin, kann aber in einer einzigen Operation in Rosanilin übergeführt werden, wenn Metallsalze darauf einwirken, welche zugleich die Nitrogruppe reduciren und durch Sauerstoffübertragung Wasserstoff entziehen. Aus der bei 160 bis 180° erhaltenen Schmelze von 1 Th. Paranitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Th. festem Eisenchlorür kann mit Salzsäure Fuchsin ausgelaugt werden. An Stelle des Eisenchlorürs können auch andere Metallsalze, wie z. B. Zinnchlorür treten.

Derselbe (D. R. P. Nr. 16 710) beschreibt die Herstellung des Triamidotriphenylmethans und seiner Abkömmlinge. Paraamidobenzaldehyd vereinigt sich als salzsaures Salz bei Gegenwart von Chlorzink mit den aromatischen Aminen unter Wasseraustritt zu Leukobasen: $C_6H_4.NH_2.COH + 2(C_6H_5.NH_2) = C(C_6H_4.NH_2)_3H + H_2O.$ 10 Th. Paranitrobenzaldehyd werden in 50 Th. Alkohol gelöst und mit 50 Th. Salzsäure vermischt. In die Lösung werden allmählich 12 Th. Zinkpulver eingetragen. Nach der Reduction wird die Masse mit 17 Th. salzsaurem Anilin und 10 Th. festem Chlorzink auf 120 bis 140° erwärmt. Das aus der Schmelze erhaltene Leukanilin wird durch Chloranil (J. 1880. 760; 1881. 424) Braunstein oder andere Oxydationsmittel zu Rosanilin oxydirt. Ersetzt man das Anilin durch Orthotoluidin oder Xylidin u. s. w., so erhält man die Homologen des Leukanilins. Bei Anwendung von Mono- oder Dimethylanilin erhält man die Leukobasen des Methylvioletts.

Derselbe[1]) untersuchte die Condensationsprodukte aromatischer Basen. Zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans werden 10 Th. (1 Mol.) Benzaldehyd mit 28 Th. (1 Mol.) schwefelsauren Anilins und etwa 20 Th. Chlorzink in einer Schale unter Hinzufügung von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zerrieben und nun in einer Flasche unter Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch nur noch schwach ist. Man kocht nun mit verdünnter Schwefelsäure so lang

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 676.

us, bis die letzten Spuren von Aldehyd abgetrieben sind, verdünnt dann ie kalte saure Lösung stark mit Wasser, wobei sich gewöhnlich etwas larz abscheidet und fällt das rohe Diamidotriphenylmethan mit überchüssigem Alkali oder Ammoniak. Da die harzige Abscheidung meist och etwas vom Reactionsprodukt einschliesst, so kocht man sie nochıals mit etwas Schwefelsäure aus, versetzt die Lösung nach dem Eralten mit viel Wasser, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Das rohe)iamidotriphenylmethan wird dann weiter gereinigt[1]). Die Auseute beträgt leicht 80 Proc. der Theorie. Durch Erwärmen von 5 Th. Paranitrobenzaldehyd und 28 Th. schwefelsaurem Anilin mit 10 Th. Chlorzink wurde Paranitrodiamidotriphenylmethan, $C_{19}H_{17}N_3O_2.C_7H_8$ und daraus durch Reduction mit Zink und Salzsäure Paraleukanilin erhalten. Paranitrobenzaldehyd und Orthotoluidin geben in entsprechender Weise Diortholeukanilin. Das hieraus entstehende Fuchsin hat einen mehr blauen Ton als Parafuchsin. Wenn man die drei bisher erhaltenen Fuchsine bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften prüft, so ergibt sich aus dem Vergleich die beachtenswerthe Thatsache, dass durch den Eintritt von Methylgruppen in die Benzolkerne des Pararosanilins die Farbnuance allmählich nach Blau hingezogen wird, allerdings bei weitem nicht in demselben Maasse, wie dies durch den Eintritt der Methylgruppen in die Amidogruppen stattfindet. Das Parafuchsin ist das am meisten gelbstichige. Das Orthotoluidin condensirt sich leichter und rascher mit Paranitrobenzaldehyd als Anilin. Es dürfte vielleicht in diesem Verhalten des Orthotoluidins der Grund zu suchen sein, warum beim technischen Fuchsinprocess, wobei ein Gemenge von Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin als Ausgangsmaterial verwendet wird, sich so wenig Pararosanilin zu bilden scheint. Orthonitrobenzaldehyd gibt mit Dimethylanilin in derselben Weise wie die Paraverbindung (J. 1881. 429) eine in goldgelben Prismen krystallisirende Nitroleukobase. Das daraus durch Oxydation erhaltene Orthonitrobittermandelölgrün zeigt eine blaue Nuance.

Zur Herstellung von Paranitroverbindungen aus den durch Oxydation der Condensationsprodukte von Benzaldehyd mit den primären, secundären und tertiären aromatischen Monaminen erhaltenen Farbstoffen wird nach Bindschedler und Busch in Basel (D. R. P. Nr. 16 105) die Nitrirung so ausgeführt, dass man das einfach salpetersaure Salz in concentrirte Schwefelsäure einträgt oder die Farbstoffbase in Schwefelsäure löst und ein Nitrat zusetzt oder aber in diese Schwefelsäure-Lösung ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einfliessen lässt. Man kann so z. B. aus Diamidotriphenylcarbinol diejenige Nitroverbindung erzeugen, aus welcher sich Pararosanilin herstellen lässt.

Nach Angaben derselben (D. R. P. Nr. 17 082) wird zur Her-

1) Vergl. Liebig's Annal. 206 S. 149.

stellung von Paranitroverbindungen der durch Condensation von Benzaldehyd mit aromatischen Monaminen entstehenden Leukobasen das einfach salpetersaure Salz der Leukobasen in concentrirte Schwefelsäure eingetragen oder die in Schwefelsäure gelöste Leukobase wird mit Salpetersäure bez. einem Nitrate behandelt; statt dessen kann auch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure verwendet werden. Die erhaltenen Nitroverbindungen geben durch Reduction und Oxydation Rosanilinfarbstoffe (vgl. J. 1881. 433).

Die aromatischen Abkömmlinge des Methans untersuchte R. Meldola[1]). Der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Diphenylamin und nachfolgender Oxydation mittels Arsensäure erhaltene grüne Farbstoff, das Viridin (vgl. J. 1881. 425) ist das Hydrochlorid der neuen Base $C_6H_5HO.C(C_6H_4NHC_6H_5)_2$. Das Diphenylamingrün wird durch dieselbe Reaction erhalten, wie das Malachitgrün (J. 1880. 752. 784), es ist daher als Diphenyldiamidotriphenylcarbinol zu bezeichnen und kann vortheilhafter mittels Benzotrichlorid erhalten werden.

E. Jacobson in Berlin (D. R. P. Nr. 19306) hat ein Verfahren angegeben zur Darstellung von rothen und violetten Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Pyridin und Chinolinbasen. Darnach wird die durch längeres Erwärmen gleicher Volumen von Chinolin und Benzotrichlorid auf 130° erhaltene Masse nach Entfernung unangegriffener Base durch kaltes Wasser mit siedendem Wasser ausgezogen und aus der Lösung durch Alkali die dunkelrothe Farbbase gefällt. Dieselbe ist unlöslich in Aether, wenig in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen der Base wie die der Salze sind violetroth mit stark rothgelber Fluorecenz, welche auch auf der damit gefärbten Wolle und Seide sichtbar ist. Das Chinolin lässt sich durch seine Homologen, sowie durch Pyridin und dessen Homologe ersetzen.

Erhitzt man nach J. v. Hoermann[2]) Epichlorhydrin mit Anilin 1 bis 2 Stunden lang auf etwa 120°, so erhält man das chlorwassertoffsaure Salz einer schwachen Base, welche mit Chloranil oxydirt einen blauvioletten Farbstoff gibt. 1 Mol. Anilin verbindet sich jedoch auch mit 2 Mol. Epichlorhydrin und das entstehende Reactionsprodukt, welches ebenfalls aus dem chlorwasserstoffsauren Salze einer, wie es scheint, tertiären Base besteht, gibt bei der Oxydation einen blauvioletten Farbstoff von grossem Glanze. Wie Anilin verhalten sich die Homologen desselben und zwar werden mit dem Eintritt von Methylgruppen mehr reinblaue Nüancen erhalten. Orthotoluidin gibt ein roth-, Xylidin aber ein grünstichiges Blau. Das schönste grünstichige Blau wurde durch Oxydation der Verbindung aus 2 Mol. Epichlorhydrin und 1 Mol. Paratoluidin erhalten. Die erhaltenen Produkte zeigen vollkommen

1) Chemic. News 45 S. 127.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1542.

[d]as Ansehen wahrer Farbstoffe, lebhaften Kupferbronzeglanz bei Wasser[l]öslichkeit. Obwohl ihre Darstellung keine besonderen Schwierigkeiten [b]ieten würde, so sind sie doch technisch nicht verwerthbar, da sie sich [i]n kochendem Wasser zersetzen, und ist es auf keine Weise gelungen, [b]eständige Produkte zu erhalten.

Ein Verfahren zur Darstellung gelber, rother und [v]ioletter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazover[b]indungen des Amidoazobenzols und der Homologen, [s]owie der Sulfosäuren derselben auf Phenole, Naphtole [u]nd Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren hat R. Krüge[n]er in Höchst angegeben (D. R. P. Nr. 16482). Um einen der reinen Cochenille im Ton fast gleichkommenden rothen Farbstoff herzustellen, welcher mit Ponceau 3 R bezeichnet werden soll, werden 50 Kilogrm. schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 Kilogrm. der salzsauren Verbindung in 230 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure von 14 Proc. Anhydritgehalt unter Abkühlung langsam eingetragen, dann allmählich auf 60 bis 70° erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Aus dem Natriumsalz der sich so gebildeten Disulfosäure des Amidoazobenzols wird in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit die Diazoazobenzoldisulfosäure dargestellt. Andererseits löst man 29 Kilogrm. β-Naphtol mit 16 Kilogrm. Aetznatron in so viel Wasser, dass beim Erkalten Alles gelöst bleibt, kühlt darauf stark ab (3 bis 5°) und lässt nun die Diazoazobenzoldisulfosäuren langsam unter Umrühren zufliessen. Der sofort gebildete Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und durch Umlösen gereinigt. Die Homologen des Amidoazobenzols geben ebenfalls schöne, orangenrothe und rothe Farbstoffe. Das β-Naphtol kann hierbei auch durch α-Naphtol, Phenol oder durch Dioxynaphtalin ersetzt werden. Auch das Amidoazonaphtalin gibt mit α- und β-Naphtol, mit Phenol und Dioxynaphtalin einen schön rothen Farbstoff. Die Phenole können durch deren Mono- oder Disulfosäuren ersetzt werden. Ferner kann man gemischte Amidoazoverbindungen verwenden: z. B. wird Anilin mit der genau berechneten Menge von salpetrigsaurem Natrium und Salzsäure in Diazobenzolchlorid übergeführt; die Lösung dieses Chlorides wird der genau berechneten Menge von Xylidin zugemischt, wodurch sich das Diazobenzolamidoxylol bildet, welches durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin in die isomere Amidoazoverbindung verwandelt wird. — Die Herstellung der Sulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geschieht derjenigen der Disulfosäure des Amidoazobenzols entsprechend. Soll Monosulfosäure hergesellt werden, so nimmt man so viel rauchende, 14 Proc. Anhydrid haltende Schwefelsäure, dass der Anhydridgehalt in derselben einem Mol. der gemischten Amidoazoverbindung entspricht, und zur Darstellung der Disulfosäure entsprechend zwei Mol. Anhydrid. Die Mono- und Disulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen [...]trigsaurem Natrium und Salzsäure diazotirt, Diazoazo[...] mit Naphtolen, Dioxynaphtalinen und Phenol [...]d blauviolette Farbstoffe geben. Die Diazo-

verbindungen der gemischten Amidoazoverbindu
Mono- und Disulfosäuren der Naphtole, der Diox
Phenols ebenfalls Farbstoffe, welche im Ton röthe
als die vorgenannten. Aus der von Fr. Grässle
dargestellten Monosulfosäure des Amidoazobenzols
erhält man durch Diazotiren derselben, wozu ma
käufliche Natronsalz verwendet und Einwirkenlasse
tol, Phenol und Dioxynaphtalin rothe und viol
schönsten ist der mit β-Naphtol erhaltene Farbstoff

F. Grässler in Cannstatt (D. R. P. Nr. 16
fahren dahin verbessert, dass amidoazobenzolsulfo
zotirt wird, worauf man die Diazoazobenzolsulfosäu
Orcin wirken lässt, und den entstandenen Farbstoff
saurem Amidoazobenzol wird in gleicher Weise salzsa
dargestellt, welches mit Phenolen, namentlich α- un
cin, Orcin, Dioxynaphtalin unlösliche Farbstoffe lie
rung ergeben diese lösliche Produkte. Die erwäh
dungen können durch Homologe ersetzt werden.

Darstellung eines blauen Farbstoff
Nigrosin, Blau-Coupier bezeichneten Farbstoffe sind d
oder Sulfosäuren (wasserlöslich) einer Base, für welc
(J. 1872. 659) die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ festgestellt is
Homologen. Dieselbe kann in verschiedener Weise
doch ist nach E. Thomas und O. N. Witt in M
(D. R. P. Nr. 17 340) das Erhitzen von Amidoazobe
Anilin vorzuziehen. Das Amidoazobenzol wird dur
lagerung des Diazoamidobenzols ausgeführt, unter
Anilin als Lösungsmittel und wird in Folge dessen ei
Ausbeute an Amidoazobenzol erzielt. Für vorlieg
dasselbe nicht von dem angewendeten Lösungsmittel
die Mischung durch Erhitzen unter Ammoniakabs
übergeführt. Das Indulin geht nun in einen wert
über, wenn man es in Gegenwart von Anilin nochma
behandelt. Zu diesem Zweck erhitzt man in einem
eisernen Kessel 100 Kilogrm. salzsaures Indulin (Az
45 Kilogrm. salzsaurem Anilin und 200 Kilogrm. A
lang auf 160 bis 170°. Die abgekühlte dickflüssi
mit 500 Liter Alkohol vermischt. Es scheiden sich fe
Krystalle des neuen Farbstoffes ab, welche durch Fil
durch Waschen mit Alkohol gereinigt und getrocknet
Bildung des Indulins und seine Umwandlung in ei
Operation zu bewerkselligen, mischt man in einem
100 Kilogrm. Diazoamidobenzol mit 130 Kilogrm.
und 300 Kilogrm. reinem Anilin, bewirkt die moleku
der Diazoamidoverbindung durch 24stündiges Stehen
Zeit durch Erwärmen auf 40 bis 50° und erhitzt alsda

welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Monamine gebildet werden, wird nach W. Conrad in Elberfeld (D. R. P. Nr. 18 733) das Ammoniumsalz der Sulfosäure nicht zuerst mit Salzsäure und dann mit Schwefelnatrium versetzt, sondern in umgekehrter Reihenfolge mit diesen Stoffen behandelt. Dadurch wird die Bildung von Amidodimethylanilin als Zwischenprodukt sicher vermieden (vgl. J. 1881. 419).

Durch Oxydation eines Gemisches von Phenolen oder Para- bezw. Metadihydroxylderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Sulfosäuren aromatischer Paradiamine entstehen nach W. Majert in Heidelberg (D. R. P. Nr. 18 628) violette oder blaue Farbstoffe. 8,5 Kilogrm. Paranitrodimethylanilin werden z. B. mit 50 Liter Spiritus und 23,5 Kilogrm. in 60 Liter Wasser gelöstem Ammoniumsulfit in einem geschlossenen Gefäss 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Spiritus löst man die Masse in 500 Liter Wasser, gibt eine Lösung von 4,5 Kilogrm. Phenol und 10 Kilogrm. Natronhydrat in 100 Liter Wasser hinzu und oxydirt allmählich mit einer Lösung von 9,5 Kilogrm. Kaliumbichromat in 200 Theilen Wasser. Der entstehende Farbstoff wird auf bekannte Art gereinigt.

Zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Tannin, Gerbsäuren oder Gallussäure wird nach H. Köchlin in Lörrach (D. R. P. Nr. 19 580) 1 Th. salzsaures Nitrosodimethylanilin mit 2 Th. Tannin in 10 Th. Wasser gelöst. Nimmt die Farbbildung nicht mehr zu, so giesst man die Masse in viel Wasser und fällt den gebildeten Farbstoff durch Kochsalz. Andere Gerbsäuren, Gallussäure und andere aromatische Oxysäuren liefern nach diesem Verfahren ähnliche Farbstoffe. Sie lösen sich in Alkalien mit rothvioletter bis blauvioletter, in verdünnten Mineralsäuren mit fuchsinrother Farbe, und geben mit Thonerde oder Zinnbeize violette Töne (vgl. J. 1881. 877).

Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Tetramethylparadiamidoazoxybenzol. Nach J. F. Espenschied in Friedrichsfeld (D. R. P. Nr. 19 841) lassen sich die primären, secundären und tertiären Diamidoderivate des Azoxybenzols und Azobenzols durch schwache Reductionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure u. dgl. in die entsprechenden Hydrazoverbindungen überführen. Behandelt man diese bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff mit schwachen Oxydationsmitteln, so bilden sich blaue Farbstoffe.

Am besten eignen sich die entsprechenden Abkömmlinge des Azoxybenzols, weil diese besser und billiger zu beschaffen sind, als die Azoverbindungen.

Nur die Hydrazoverbindungen, bei denen in je einem Benzolmolekül die Stickstoff enthaltenden Gruppen in der Parastellung zu einander stehen, liefern Farbstoffe. Man löst z. B. 10 Th. Tetramethylparadiamidoazoxybenzol $(CH_3)_2N.C_6H_4.N.O.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in 80 Th. Salzsäure und 2000 Th. Wasser in der Kälte auf und leitet in die rothe

Lösung so lange Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Gibt man jetzt in die stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit so viel Eisenchloridlösung von 20° B. bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, so bilden sich ein blauer und ein rother Farbstoff. Durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz wird ersterer gefällt. Man reinigt ihn nach bekannter Art. Er färbt grünstichig blau. Die Lösung des rothen Farbstoffes wird mit Zink und Eisenchlorid behandelt und liefert dann eine weitere Menge von demselben Farbstoff. Anstatt in die Lösung des Tetramethylparadiamidoazoxybenzols Schwefelwasserstoff einzuleiten, kann man diesen auch in der Lösung selbst durch Eintragen von Schwefelnatrium, Schwefelbaryum, Schwefelcalcium, Schwefeleisen, Schwefelzink u. dgl. erzeugen. Auch kann man vor dem Sättigen der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Tetramethylparadiamidoazoxybenzol vorher durch ein anderes schwaches Reductionsmittel, wie z. B. Schwefligsäure u. dgl., zu Tetramethyldiamidohydrazobenzol reduciren, dann die Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff sättigen und oxydiren. Endlich kann man das Tetramethyldiamidoazoxybenzol in salzsaurer Lösung mit unterschwefliger Säure oder den anderen Thionsäuren behandeln und dann direkt oxydiren.

Nach J. K. Geigy in Basel (D. R. P. Nr. 18 360) lässt man zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Amidoazoverbindungen auf Phenole oder Chinone 1 Mol. der Amidoazoverbindungen auf 4 Mol. der Phenole oder Chinone bei 130 bis 200° einwirken. Die gebildeten Farbstoffe sind meist spritlöslich und werden durch Waschen mit saurem, dann mit alkalischem Wasser gereinigt. Bei Anwendung von Diamido- oder Triamidoazoverbindungen erhält man wasserlösliche, aus Sulfo- und Nitroabkömmlingen der Amidoazoverbindungen, sowie aus mehrwerthigen Phenolen alkalilösliche Farbstoffe, welche sich sämmtlich in Sulfosäuren überführen lassen. Amidoazobenzol gibt mit Phenol einen blauen, mit Naphtol einen grauen, roth fluorescirenden, mit Paranitrophenol einen violetten, mit Orthonitrophenol einen blauen, mit Metanitrophenol einen grauen, mit Salicylsäuren einen perlgrauen, mit Metaoxybenzoesäure einen braunen, mit Paroxybenzoesäure einen violetten Farbstoff. Amidoazonaphtalin und Diazoresorcin liefern einen braunen, Diamidoazobenzol (Chrysoidin) und Phenol einen braunen, grün fluorescirenden Farbstoff.

Zur Herstellung von Azofarbstoffen will K. Oehler (Oesterr. P. v. Jan. 1882) das allgemein zur Darstellung der Azofarbstoffe gebräuchliche Verfahren auf die Verbindung des Metadiazosulfobenzols mit Diphenylamin anwenden. Zur Darstellung des Metadiazosulfobenzols wird die Metaamidobenzolsulfosäure mit einer äquivalenten Menge von Natriumnitrit in wässeriger, schwachsaurer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung mit nahezu der äquivalenten Menge Diphenylamin in spirituöser Lösung unter Einhaltung möglichst niedriger Temperatur zusammengebracht. Die erhaltene Azosäure wird dann abfiltrirt,

mit Alkali behandelt und das entstandene Salz entweder direkt zum Trocknen verdampft oder mit Kochsalz ausgefällt.

Ueber Azofarbstoffe arbeiteten O. Wallach u. B. Fischer[1]. Zur Gewinnung der beschriebenen Diazoverbindungen ist die als Ausgangsmaterial dienende Azoverbindung $RN_2C_6H_3(OH)_2$ in 4 Mol. Kali gelöst und in diese Lösung unter guter Abkühlung genau 1 Mol. einer entsprechenden Diazoverbindung eingetragen worden. Das Reactionsprodukt wurde nach einigen Stunden filtrirt. Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen nie ein einheitliches Produkt entsteht, sondern immer mindestens zwei neue Diazoverbindungen, welche sich sehr verschieden bezüglich ihrer Löslichkeit in wässrigen Alkalien verhalten. Die eine ist in wässriger Natron- und Kalilauge leicht löslich (α) und geht also beim Filtriren des Reactionsprodukts in das Filtrat, die andere ist darin so gut wie unlöslich, bleibt also auf dem Filter (β-Verbind). Die α-Verbindungen werden aus der alkalischen Lösung durch Säuren quantitativ ausgefällt, sie geben meist gut charakterisirte Acetylderivate und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Die in wässrigen Alkalien unlöslichen β-Verbindungen lösen sich leicht in alkoholischen Alkalien auf und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Säuren entziehen diesen unlöslichen Produkten das darin enthaltene Alkali. Zur Gewinnung der β-Verbindungen wurden die bei der Filtration des rohen Reactionsprodukts auf dem Filter bleibenden Antheile zur Zerlegung der in Wasser so schwer löslichen Alkalisalze mit Salzsäure digerirt, der ausgewaschene Rückstand durch Krystallisation gereinigt. Allen β-Verbindungen ist gemeinsam, dass ihre Alkaliverbindungen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen und in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. — Durch Behandlung der α-Disazoverbindungen in alkalischer Lösung mit Diazoverbindungen erhält man leicht die Trisazoverbindungen. Das durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Resorcinazobenzollösung erhaltene α-Resorcin-disazo-benzol bildet verfilzte, braunrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 215°, löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform, sehr leicht mit bordeauxrother Farbe in wässriger Natronlauge und mit rein rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte diese α-Disazoverbindung in ein wohl charakterisirtes Diacetylderivat $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OCOCH_3)_2$ übergeführt werden, welches aus siedendem Alkohol in hellbraunen, glänzenden, bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

β-Resorcin-disazo-benzol wird am besten durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge von der α-Verbindung getrennt, unterscheidet sich von derselben aber auch durch geringere Löslichkeit in Chloroform und in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird die β-Verbindung in Form eines aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Krystallmehls erhalten.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 22, 2814 und 2825.

er Schmelzpunkt liegt bei 220°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt e umkrystallisirte Verbindung mit rein indigblauer Farbe auf, mit Kali rsetzter Alkohol mit braunrother. Aus letzterer Lösung wird durch asser ein hochrothes Pulver gefällt, welches anscheinend aus der unänderten Alkaliverbindung besteht. Eine charakteristische Acetylbindung konnte durch Kochen des β-Resorcin-disazo-benzol mit Essigeanhydrid nicht erhalten werden.

Zur Herstellung von Benzol-disazo-benzol-resorcin, $_4$N.N.C_6H_4N.N.$C_6H_3(OH)_2$, werden 1 Mol. Amidoazobenzol und 1 Resorcin zusammen in Alkohol gelöst, der Lösung wird Essigsäure enügendem Ueberschuss hinzugefügt und in die klare, abgekühlte sigkeit unter Umschütteln eine Auflösung von 1 Mol. Natriumnitrit asser eingetragen. Der gebildete körnige Niederschlag wird nach gen Stunden abfiltrirt. Um darin noch enthaltenes Ausgangsmaterial tfernen, wird vor der weiteren Verarbeitung zweckmässig mit Essigsäure aschen. α-Benzol-disazo-benzol-resorcin, $C_6H_4.N_2C_6H_5.N_2C_6H_3(OH)_2$, l isolirt, indem man das ursprüngliche Reactionsprodukt mit Alkohol zieht, die alkoholische Lösung mit Wasser fällt, den gewonnenen derschlag mit Alkali behandelt und die alkalische, filtrirte Lösung rch Zusatz von Säure zerlegt. Es fällt die α-Verbindung aus und wird rch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Man erhält ein braunrothes, i 183 bis 184° schmelzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop ie Form sechsseitiger Tafeln zeigt, sich in Alkohol, Aether, Chloroform ist und von Alkalien sowohl, wie von concentrirter Schwefelsäure leicht mit carminrother Farbe aufgenommen wird.

β-Benzol-disazo-benzol-resorcin bleibt beim öfteren Ausziehen des ursprünglichen Reactionsprodukts zuerst mit siedendem Alkohol und dann mit Alkalien im Rückstande. Die fast vollständige Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist für diese Verbindung überhaupt charakteristisch. Sie stellt ein braunes Pulver vor, das beim Reiben Metallglanz annimmt und bei 215° schmilzt. Während wässrige Natronlauge sie gar nicht aufnimmt, lösen sie alkoholische Alkalien mit blauvioletter Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung ein braunes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit der Verbindung intensiv und rein blau, die Färbung bleibt beim Verweilen der Flüssigkeit an der Luft ziemlich lange bestehen.

Die Untersuchung der bez. Toluolverbindungen ergab, dass die urch Einwirkung von Diazotoluol auf Resorcin-azo-benzol einerseits nd von Diazobenzol auf Resorcin-azo-toluol andererseits entstehenden erbindungen unter einander identisch sind. — Eine alkalische Lösung n Resorcin-azo-paratoluol gibt mit diazotirtem Paratoluidin Resorndiazotoluol $(C_6H_4(CH_3)N_2)_2C_6H_2(OH)_2$. Das α-Resorcin-disazotoluol bildet gelbe, verfilzte Krystallnadeln, schwer löslich in Alkohol d kaltem Chloroform, gut löslich in siedendem Chloroform. Schmelznkt 255 bis 256°. Das β-Resorcin-disazo-p-toluol bildet mikroskopie Krystalle von schwarzbrauner Farbe und löst sich vor dem Um-

krystallisiren aus heissem Chloroform mit rother, später mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure; Schmelzp. 202 bis 203°. Das Orthotoluidin verhält sich dem Paratoluidin ganz ähnlich. Das Resorcin-azo-*o*-toluol bildet ziegelrothe Krystallnadeln und schmilzt bei 175 bis 176°. Die schwer erstarrende Acetylverbindung dieser Verbindung erhält man in orangegelben Krystallplatten vom Schmelzpunkt 74 bis 75°. α-Resorcin-disazo-*o*-toluol besteht aus braunrothen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 194 bis 195°. Die β-*o*-Verbindung ähnelt der Para-Verbindung. Bei dem Versuche, aus Orcin-azo-benzol und Orcin-azo-toluol Disazoverbindungen darzustellen, entstanden ausschliesslich die in Alkalien unlöslichen Produkte.

Wallach hat ferner Toluylendiamin in die Monoacetverbindung übergeführt, welche in langen weissen Nadeln krystallisirt und bei 159 bis 160° schmilzt. In die durch Eis sorgfältig kühl gehaltene Auflösung des Monoacettoluylendiamins in 2 Mol. Salzsäure wurde eine Auflösung von 1 Mol. Natriumnitrit eingetragen und diese Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. Phenol zusammengebracht. Es entsteht alsbald beim Zusammengiessen der beiden farblosen Flüssigkeiten eine rothe Färbung und aus der klaren Lösung scheiden Säuren einen gelben Körper in dicken Flocken aus. Diese Verbindung kann durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren leicht gereinigt werden. Sie ist in Alkohol schwer löslich, einmal gelöst kommt sie aus der alkoholischen Lösung aber schwer wieder heraus und zwar setzen sich manchmal schön ausgebildete Krystalle aus derselben ab, manchmal amorphe Flocken, die nach und nach gross krystallinisch werden. Es scheint also, als wenn die Verbindung in zwei Modifikationen existirte. Leichter als in Alkohol löst sich dieselbe in Eisessig, aus beiden Lösungen scheidet sie sich auf Wasserzusatz sofort aus. In krystallisirtem Zustande stellt sie goldgelbe bis rothgelbe Blättchen vor, die bei 252 bis 253° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Verbindung, $C_6H_3(CH_3).NHCOCH_3.N.N.C_6H_4OH$, ausreichend stimmen. Um hieraus die Acetylgruppe zu entfernen, wird sie mit einem grossen Ueberschuss 20procentiger Salzsäure einige Zeit an aufsteigendem Kühler gekocht. Sobald eine tiefroth gefärbte, klare Lösung entstanden ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich aus derselben dann Krystalle einer salzsauren Amidoverbindung aus, die auf ein Filter gebracht werden. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und aus der Lösung wird durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat ein hellgelber Niederschlag, die freie Amidoverbindung, gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in feinen gelbbraunen Nadeln, die bei 172° schmelzen. Das vorliegende Phenol-azo-*p*-Amidotoluol, $C_6H_3.CH_3.NH_2.N_2C_6H_4OH$, löst sich leicht in Säuren und in Alkalien, sehr schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Es ist wohl die erste Amidoazoverbindung, in welcher nachgewiesener Maassen die Amidogruppe der Azogruppe gegenüber die Metastellung einnimmt. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Substanz

nächst und zersetzt sich dann bei erhöhter Temperatur. Wird eine Auflösung der Amidoazoverbindung in Säuren mit einer Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit in der Kälte versetzt und die entstandene Diazoverbindung in eine alkalische Auflösung von Phenol gegossen, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb und Säuren scheiden daraus Toluol-diazo-Phenol, $C_6H_3(CH_3)(N.N.C_6H_4OH)_2$, ab. Statt mit dem gewöhnlichen Phenol lässt sich natürlich in entsprechender Weise das Phenol-azo-Amidotoluol auch mit anderen Phenolen und phenolartigen Stoffen paaren. Wenn man das Phenol-azo-Amidotoluol mit starker Salzsäure längere Zeit digerirt, so bildet sich eine Substanz, welche bei Gegenwart von Alkali (namentlich von Ammoniak) sehr schnell Sauerstoff aus der Luft absorbirt unter Bildung eines tiefblauen Farbstoffes, dessen Untersuchung fortgesetzt werden soll.

Die Einwirkung der Diazosulfosäure auf primäre aromatische Amidoverbindungen untersuchte P. Griess[1]. Paradiazobenzolsulfosäure und salzsaures Anilin zu gleichen Mol. in wässriger Lösung geben ein Gemisch von Azoamidobenzolsulfosäure, $C_{12}H_8.SO_3H.NH_2N_2$, salzsaurem Diazobenzol und Sulfanilsäure: $C_6H_4NH_2.SO_3H$. Die Azoamidobenzolsulfosäure scheidet sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser als gelblich-weisser Niederschlag ab. Das salzsaure Diazobenzol und die Sulfanilsäure befinden sich in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gelöst. Fügt man zu dieser letzteren eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure, so wird das Diazobenzol sofort in der bekannten Form seines Perbromids niedergeschlagen, wogegen es beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen in bekannter Weise unter Stickgasentwickelung und Bildung von Phenol zersetzt wird. Die ebenfalls in der Flüssigkeit enthaltene Sulfanilsäure hinterbleibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Anwendung von Thierkohle leicht vollkommen rein erhalten werden. Die fraglichen Reactionen ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_4SO_3N_2$	+ $C_6H_5.NH_2,HCl$	= $C_6H_4.SO_3H.N.NC_6H_4.NH_2$	+ HCl	
Paradiazobenzolsulfosäure.	Salzsaures Anilin.	Amidoazobenzolsulfosäure.	Salzsäure.	
II. $C_6H_4SO_3N_2$	+ $C_6H_5.NH_2,HCl$	= $C_6H_5N_2Cl$	+ $C_6H_4.SO_3H.NH_2$	
Paradiazobenzolsulfosäure.	Salzsaures Anilin.	Salzsaures Diazobenzol.	Sulfanilsäure.	

Lässt man die Paradiazobenzolsulfosäure anstatt auf salzsaures Anilin auf die freie Base einwirken, so sind die auftretenden Erscheinungen von den vorher beschriebenen darin verschieden, dass an Stelle des salzsauren Diazobenzols eine äquivalente Menge Diazoamidobenzol gebildet wird. Es findet also in diesem Falle die Umsetzung nach den beiden folgenden Gleichungen statt:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2^oo

I. $C_6H_4SO_3.N_2 + C_6H_5.NH_2,HCl = C_6H_4.SO_3H.N.NC_6H_4.NH_2 + HCl$
Paradiazobenzol-sulfosäure. Salzsaures Anilin. Azoamidobenzol-sulfosäure. Salzsäure.

II. $C_6H_4SO_3N_2 + C_6H_6NH_2 = C_6H_5N.NH.NC_6H_5 + C_6H_5.NH_2.SO_3H$
Paradiazobenzol-sulfosäure. Anilin. Diazoamidobenzol. Sulfanilsäure.

Bei Zusatz von 2 Mol. Anilin zu 1 Mol. der in Wasser gelösten Diazobenzolsulfosäure färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv gelb, worauf sich alsbald das Diazoamidobenzol, gemengt mit Azoamidobenzolsulfosäure abzuscheiden beginnt. Die Trennung dieser beiden Stoffe geschieht am besten auf die Weise, dass man dieselben nach beendigter Reaction von der Mutterlauge, welche die gebildete Sulfanilsäure aufgelöst enthält, befreit, das Gemisch zwischen Fliesspapier trocknet und dann mit kaltem Aether behandelt, welch' letzterer die Azoamidobenzolsulfosäure ungelöst lässt, wogegen das Diazoamidobenzol leicht davon aufgenommen wird und beim freiwilligen Verdampfen desselben mit allen seinen wohlbekannten Eigenschaften im Rückstande verbleibt. — Das von Grässler (J. 1879. 1030; 1880. 576) angegebene Verfahren zur Herstellung von Azoamidobenzolsulfosäure ist unbrauchbar (vgl. S. 550).

Die Azoamidobenzoldisulfosäure,

$$C_6H_4.SO_3H.N.NC_6H_3NH_2.SO_3H,$$

entsteht, wenn die in der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöste Azoamidobenzolmonosulfosäure so lange auf etwa 100° erhitzt wird, bis Wasserzusatz zu einer Probe der Lösung keine feste Substanz mehr abscheidet. Vermischt man nun das gesammte Produkt der Einwirkung mit beiläufig der dreifachen Menge Wasser und dann mit hinreichend viel starker Salzsäure, so wird die gebildete Azoamidobenzoldisulfosäure so gut wie vollständig abgeschieden. Man sammelt sie auf einem Filter, wäscht sie nach dem Ablaufen der Mutterlauge mehrmals mit verdünnter Salzsäure und trocknet sie dann zwischen Fliesspapier. Wird sie nun noch einmal in möglichst wenig Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung wiederum durch Salzsäure abgeschieden, so erhält man sie vollständig rein. Die Azoamidobenzoldisulfosäure krystallisirt in stark glänzenden, violetten Nadeln, welche sehr leicht in heissem und ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich sind und im trockenen Zustande nach und nach zu einem braunvioletten Pulver verwittern. Auch von Alkohol wird sie leicht aufgenommen, daraus aber durch Aether wieder abgeschieden. Wolle und Seide wird davon, ebenso wie auch von der entsprechenden Monosulfosäure, schön gelb gefärbt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert sie als Spaltungsprodukte Sulfanilsäure und eine in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, die sich von der Sulfanilsäure namentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Salzsäure unterscheidet und ohne Zweifel Diamidobenzolsulfosäure ist. Die Umsetzungen, welche zwischen Paradiazobenzolsulfosäure und Orthotoluidin einerseits und Metatoluidin andererseits stattfinden, sind qualitativ ganz gleich, jedoch findet bezüglich der quantitativen Verhältnisse der

ei sich bildenden Produkte ein sehr bedeutender Unterschied statt. jenigen Reactionen, welche zwischen dieser Diazosäure und den salzren Salzen der beiden genannten Basen sich vollziehen, vollenden sich h folgenden Gleichungen:

$C_6H_4SO_3.NN$ +	$C_7H_7.NH_2,HCl$ =	$C_6H_4.SO_3H.N.NC_7H_6.NH_2$ +	HCl
p-Diazobenzol-sulfosäure.	Salzs. { o-Toluidin, m-Toluidin.	Azo-o-Amidotoluol-p-Benzolsulfosäure. Azo-m-Amidotoluol-p-Benzolsulfosäure.	Salzsäure.

$C_6H_4SO_3.NN$ +	$C_7H_7.NH_2,HCl$ =	$C_7H_7N_2Cl$ +	$C_6H_4.SO_3H.NH_2$
p-Diazobenzol-sulfosäure.	Salzs. { o-Toluidin, m-Toluidin.	Salzs. { o-Diazotoluol, m-Diazotoluol.	Sulfanilsäure.

Bemerkenswerth ist, dass bei Anwendung von salzsaurem Orthoidin die Umsetzung vorzüglich im Sinne der letzten Gleichung verft, wogegen sie umgekehrt bei Anwendung von salzsaurem Metatoluidin n bei weitem grössten Theile der ersten Gleichung gemäss sich vollht. Bezüglich der nach der Gleichung I entstehenden Azoamidotoluolzolsulfosäuren ist zu bemerken, dass sie beide, ebenso wie die Azoidobenzolsulfosäure, in sehr kleinen, hellgelben, in Wasser und Aether sehr schwer löslichen Nadeln krystallisiren und dass sie auch in aner Beziehung mit der letzteren Säure eine sehr grosse Uebereinstimng zeigen. — Von den beschriebenen Verbindungen ist hervorzuheben Azo-α-amidonaphtalinsulfo-p-benzolsulfosäure,

$$C_6H_4.SO_3H.N.\alpha NC_{10}H_5.SO_3H.NH_2.$$

n löst die α-Amidonaphtalinsulfosäure in mässig verdünnter Kalilauge, gt in diese dann eine äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure , säuert nach kurzer Zeit die Flüssigkeit mit Essigsäure stark an, erzt darauf zum Kochen und versetzt mit Chlorbaryum. Der entstehende hbraune Niederschlag, welcher aus dem sauren Baryumsalz der zu winnenden Säure besteht, wird durch Waschen mit kaltem Wasser lständig von der Mutterlauge befreit und dann mit einer genau hinchenden Menge Schwefelsäure versetzt. Nach dem Eindampfen der n schwefelsauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbade ält man die Azo-α-amidonaphtalinsulfo-p-benzolsulfosäure als eine brothe, schwach krystallinische Masse, die schon von kaltem Wasser d Alkohol sehr leicht, aber von Aether gar nicht aufgenommen wird. s ihrer concentrirten, wässrigen Lösung wird sie durch concentrirte lzsäure in undeutlichen Nädelchen oder Blättchen abgeschieden. olle und Seide wird davon schön orange gefärbt.

J. H. Stebbins[1]) untersucht die Einwirkung von Diazorbindungen auf Alphathymolsulfosäure. Zur Herllung von Azobenzolalphathymolsulfosäure,

$$C_6H_5.N.N.\alpha\text{-}C_6H.CH_3.C_3H_7.HSO_3.OH,$$

rden 9,3 Grm. Anilin in 22 Grm. concentrirter Salzsäure gelöst, und 200 Kubikcentim. Wasser verdünnt, dann unter fortwährendem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 2793.

Umrühren 7 Grm. Natriumnitrit in 50 Kubikcentim. Wasser gelöst zugesetzt. Das so dargestellte Diazobenzolchlorid wird nach und nach zu einer alkalischen Lösung von Alphatylmolsulfosäure (23,6 Grm.) gegeben. Augenblicklich fällt ein voluminöser Niederschlag von haarfeinen, gelben Krystallen aus, welcher das Natronsalz von Azobenzolalphathymolsulfosäure darstellt. Der Niederschlag wurde in heissem Wasser aufgenommen und von einer schwarzen, Theer ähnlichen Flüssigkeit, welche sich während des Kochens gebildet hatte, abfiltrirt. Das klare Filtrat scheidet beim Erkalten das Natronsalz als ein Haufwerk von kleinen, gelben haarfeinen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, gewaschen und bei 100° getrocknet wurden. Im trocknen Zustande zeigen diese Krystalle einen gelben, metallischen Glanz. Beim Erhitzen über 100° verwandelt sich ihre gelbe Farbe in eine braune, aber dabei verlieren sie nichts von ihrer Farbkraft. Diese Verbindung ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und färbt Schaafwolle in saurem Bade schön gelb. Die Entstehung dieser Verbindungen geht auf folgende Weise vor sich: $C_6H_5.N_2.Cl + \alpha\text{-}C_6H_2.CH_3.C_3H_7.NaSO_3.ONa = C_6H_5.N.N.\alpha\text{-}C_6H.CH_3.C_3H_7.NaSO_3.OH + NaCl$. Wird die wässrige Lösung des Natronsalzes mit Salzsäure gesättigt, so fällt die freie Säure als ein rother Niederschlag aus, welcher im trocknen Zustande einen prachtvollen, goldrothen, metallischen Glanz annimmt. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, in heissem Wasser gelöst, und von einem schwarzen Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt die freie Säure in kleinen, gelben, sechsseitigen Prismen aus, die bei 215,75° unter vollständiger Zersetzung schmelzen. Dieser schöne Farbstoff wie auch die entsprechende Paraazotoluolalphathymolsulfosäure und Azoxylolalphathymolsulfosäure (vgl. J. 1881. 438) sind aber wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit ohne technischen Werth.

Ueber Diphenyldiisoindolazofarbstoffe berichtet R. Möhlau [1]). Wird eine alkoholische Lösung von 1 Th. Diphenyldiisoindol mit 2 Th. Tribromdiazobenzolchlorhydrür versetzt und nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure einige Zeit stehen gelassen oder gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, so bräunt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich feine Nädelchen von gelbbrauner Farbe ab, welche sich aus Eisessig umkrystallisiren lassen, doch wie es scheint nicht ganz ohne Veränderung. Sie stellen das salzsaure Salz des Diphenyldiisoindolazotribrombenzols, $C_{40}H_{24}N_6Br_6$, dar von der Zusammensetzung $C_{40}H_{24}N_6Br_6.2HCl$, welches weder in Wasser noch in Alkohol löslich ist. Durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung erhält man das Diphenyldiisoindolazotribrombenzol, welches aus Alkohol in orangegelben, bei 150° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das Diphenyldiisoindolazodibromphenol, $C_{40}H_{26}N_6Br_4O_2$, wird als salzsaures Salz gewonnen, wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Th. Diphenyldiisoindol mit 1,5 Th. Paradiazodibromphenol versetzt und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2490.

ater Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erärmt. Die sich ausscheidenden braunen Nädelchen erscheinen nach em Umkrystallisiren aus Eisessig als kurze, metallisch glänzende, olivrbene Prismen, welche das Licht mit gelbrother Farbe durchlassen. ie sind in Wasser ebenfalls unlöslich. Werden sie in Wasser suspendirt nd gibt man einige Tropfen Natronlauge zu, so nehmen sie eine gelbrüne Farbe an, indem sich unter Salzsäureverlust der freie Phenolazorbstoff bildet. Auf Zusatz von mehr Natronlauge geht derselbe mit elbrother Farbe in Lösung. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ärbt Wolle orange und Seide gelb.

Diphenyldiisoindolazobenzolsulfonsäure, $C_{40}H_{30}N_6S_2O_6$, ntsteht, wenn die alkoholische Lösung von 1 Th. Diphenyldiisoindol nit 1 Th. Diazosulfanilsäure versetzt und nach Zugabe von Salzsäure uf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird. Zur Reinigung wurde sie n das Natriumsalz verwandelt und in dessen Lösung in verdünntem Alkohol Salzsäuregas in der Wärme eingeleitet. Der Farbstoff fällt lsdann in rothbraunen, metallisch glänzenden Schüppchen aus, die in llen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind. Der Einführung dieser Azofarbstoffe in die Technik bereitet die Kostpieligkeit des Acetophenons, bezüglich des Bromacetophenons, ein wesentliches Hinderniss.

Zur Herstellung von gelben, braunen und rothbraunen Farbstoffen durch Paarung von Diazoverbindungen nit den vom Resorcin ableitbaren Azoverbindungen wird nach der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 18861) Resorcin oder Homologe desselben mit iner Diazoverbindung gepaart, so dass Oxyazoverbindungen der allgeneinen Formel $R.N_2C_6H_3(OH)_2$ entstehen. Die erhaltene Verbindung wird noch einmal mit einer Diazoverbindung gepaart, so dass Oxybiazoverbindungen der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} R_1.N_2 \\ R.N_2 \end{matrix}\right\} C_6H_2(OH)_2$ entstehen, welche wasserlösliche gelbe und braune Farbstoffe bilden.

Zur Herstellung grüner Farbstoffe aus tertiären Phenylaminen wird nach derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 18959) lie Reaction zwischen Benzotrichlorid oder dessen Chlorsubstitutionsprolukten, Chlorzink und anderen Chlormetallen, und Dimethylanilin (auch Methyldiphenylamin) noch auf folgende Amine ausgedehnt: Methylamylanilin, Aethylamylanilin, Diamylanilin, Methylbutylanilin, Butylamylanilin, Dibutylanilin, Methyläthylanilin, Diäthylanilin.

Zur Darstellung eines blauen Farbstoffes wird nach derelben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 18579) Methylorange (Orangé III, $NaSO_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$) mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoffschwefelammonium im Autoclaven auf 105 bis 110° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird durch Eisenchlorid oxydirt. Der dann entstandene Farbstoff ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und färbt Wolle und Seide direkt kornblumenblau.

Darstellung der Homologen des Phenoles, der Naphtole und des Resorcins. Nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 17311) tritt durch Einwirkung von Methylalkohol und dessen Homologen, sowie von Benzylalkohol in Gegenwart von condensirend wirkenden Metallsalzen auf die Phenole der Alkoholrest in den Phenolkern ein: $C_6H_5.OH + ROH = C_6H_4R.OH + H_2O$. Gleiche Molekulargewichte der Phenole und der Alkohole werden mit wasserfreiem Chlorzink in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss so lange erhitzt, bis die Masse sich in 2 Schichten theilt; das ausgeschiedene Oel wird rectificirt. Die homologen Phenole können in der Farbenindustrie an Stelle der einfachen verwendet werden.

Zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Nitrosubstitutionsprodukte auf Phenole erhitzt man nach H. Brunner[1]) 2 Th. Resorcin mit 1 Th. Nitrobenzol und 20 Th. concentrirter Schwefelsäure allmählich auf 150°, bis die Masse eine schön blauviolette Färbung annimmt und dickflüssig wird. Giesst man die Schmelze in 50 bis 100 Th. kaltes Wasser, so scheidet sich ein rothbraunes Pulver aus, welches sich theilweise in dem Wasser mit gleicher Farbe löst. Pulver und Lösung geben mit Basen, namentlich mit Ammoniak eine fuchsinrothe, schön zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit, deren Färbung sich mit Magdalaroth vergleichen lässt. Durch doppelte Umsetzung erhält man die Alkalisalze, welche Seide, Wolle und Baumwolle schwach rosaroth, in saurer Lösung gelb bis orangebraun anfärben. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade scheinen die Salze eine Zersetzung zu erleiden; sie lösen sich nicht mehr mit derselben schönen Farbe, sondern mehr dunkelroth auf. Zieht man die so veränderten Salze mit Alkohol aus, so löst dieser einen Theil derselben mit der früheren herrlichen Farbe und Fluorescenz, während der Rückstand mit Wasser eine dunkelrothe, braunroth fluorescirende Lösung gibt. Versetzt man die alkalische Lösung der Salze mit Brom im Ueberschuss und giesst in verdünnte Schwefelsäure, so setzt sich ein rothbraunes, krystallinisches Pulver ab, welches mit Alkohol eine rothfluorescirende Lösung gibt, die mit Alkalien blauviolett wird und Seide ebenso anfärbt; die Reaction auf Basen ist empfindlicher als die des Phenolphtaleïns. Giesst man die erwähnte Schmelze in 10 Th. Wasser und erhitzt das Gemisch einige Zeit auf dem Sandbade, bringt auf ein Saugfilter und wäscht aus, so bleibt ein schwarzgrünes Pulver zurück, welches sich in Alkalien rosaroth, mit intensiv grüner Fluorescenz löst. Derselbe Farbstoff wird erhalten beim Erhitzen von 2 Th. Resorcin und 1 Th. Nitrobenzol mit nur 4 Th. concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink auf 135 bis 140°. Nach einiger Zeit tritt eine heftige Reaction ein, es bildet sich eine braunschwarze, glänzende, in Aether unlösliche, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe sich lösende Masse, welche nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein braunschwarzes

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 174.

'ulver bildet, das sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe zu einer usserst stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung vird durch Bleiacetat gefällt; schüttelt man diesen Niederschlag mit erdünnter Schwefelsäure und filtrirt, so entsteht auf Zusatz von Amnoniak eine rosarothe, prächtig chromgrün fluorescirende Lösung. In lkalischer Lösung mit Brom im Ueberschuss behandelt, bildet sich eine gelbe Bromverbindung, welche sich in Alkalien ohne Fluorescenz löst. — Die neben der grünfluorescirenden Verbindung entstehende blauluorescirende wird erhalten, wenn man die Schmelze mit Bariumcarbonat neutralisirt, zur Trockne verdampft und dann mit Alkohol auszieht. Die lkoholische Lösung gibt mit Ammoniak eine mattblaue Fluorescenz, während das zurückbleibende Bariumsalz sich in Wasser mit grüner Fluorescenz löst.

Der roth fluorescirende Farbstoff und dessen Bromverbindung haben grosse Aehnlichkeit mit dem von Bindschedler und Busch hergestellten Azoresorcin und Resorcinblau (vgl. J. 1881. 433).

G. Damm und L. Schreiner[1]) erhielten bei ihren Versuchen über Resorcinfarbstoffe durch mehrstündiges Schmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Resorcin im Luftbade bei 140° einen dem Fluoresceïn sehr ähnlichen Farbstoff. Noch leichter erhält man denselben, wenn man Schwefelsäure oder Chlorzink zur Schmelze setzt und kann man dann mit gleichem Erfolg statt des Anhydrids auch die Bernsteinsäure anwenden. Der erhaltene braune amorphe Farbstoff ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. In concentrirten heissen Salzlösungen besonders Chlorzinklösung löst er sich in geringer Menge und scheidet sich beim Erkalten in blutroth durchscheinenden, metallisch glänzenden Krystallen aus. In Alkalien löst er sich mit einer das Fluoresceïn an Intensität übertreffenden grünen Fluorescenz; mit Brom verbindet er sich sehr leicht zu einer dem Eosin sehr ähnlichen Verbindung, deren Natriumsalz Wolle und Seide fast ebenso wie Eosin, nur mit einem Stich ins Blaue färbt. Pyrogallol und Bernsteinsäure geben bei Gegenwart wasserentziehender Mittel eine braunschwarze, ebenfalls krystallisirbare Verbindung, die sich in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit blauer Farbe löst, also dem Galleïn ähnliche Eigenschaften besitzt. Auch Weinsäure bildet, mit Resorcin und Chlorzink geschmolzen, einen in alkalischer Lösung fluorescirenden Farbstoff, und ebenso geben Citronensäure, Glycerin, Oxamid, ja sogar Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker braunrothe Verbindungen, die sich in Alkalien mit grüner bis blauer Fluorescenz lösen. Da sich aber auch völlig reines Resorcin beim Erhitzen mit Chlorzink auf 140° anscheinend quantitativ in eine in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz und orangenrother Farbe lösende Verbindung verwandelt, so liegt die Vermuthung nahe, dass alle genannten Reactionen auf dieser letzteren beruhen, und dass allen jenen Farbstoffen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 555.

dieser beigemengt ist, ja dass einige derselben nur aus diesem bestehen (S. 565).

Die Angaben über die Darstellung von Orcin aus Toluol von R. Neville (Engl. P. 1881 Nr. 4389) bieten kaum etwas Bemerkenswerthes. — Die Fluoresceïnreaction untersuchte E. Knecht[1]). Zur Herstellung von Kresorcin $C_6H_2.CH_3.OH.H.OH$, wurde salzsaures Amidokresol in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Abkühlung mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Die entstandene Diazoverbindung wurde so lange mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis keine Stickstoffentwickelung mehr stattfand. Die Flüssigkeit wurde nun vom ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und zweimal mit Aether ausgezogen. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des salzsauren Amidokresols ist es übrigens zweckmässiger, dasselbe, behufs Umwandlung in Kresorcin, gar nicht zu isoliren, sondern die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung desselben direkt zu verwenden. In 20 Kubikcentim. derselben wurde der Rückstand bestimmt und daraus der Gehalt der gesammten Lösung berechnet. Setzt man dann die entsprechende Menge Natriumnitrit hinzu und kocht, so bildet sich viel weniger Harz und man gelangt zu einem reineren Produkt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein rothbraunes Oel, das für sich destillirt zwischen 250 und 270° als gelb- bis braungefärbtes Oel überging und nach einiger Zeit zu kugelig angeordneten Krystallaggregaten erstarrte. Die neue Substanz, ein wahres Homologes des Resorcins, gleicht diesem zum Verwechseln. Ihr Verhalten gegen Bleizucker, salpetersaures Silber, Bromwasser und vor allem gegen Phtalsäure ist ganz dasjenige des Resorcins. Das daraus durch Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid entstehende Fluoresceïn gleicht sowohl in fester Form, als auch in seiner alkalisch fluorescirenden Lösung dem entsprechenden Resorcinabkömmling vollkommen. Das Kresorcin schmilzt bei 103 bis 104°, siedet bei 267 bis 270°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. — Zur Herstellung des Phtaleïns des Kresorcins wurden 2 Mol. Kresorcin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden auf 200° erhitzt. Die Masse wurde nun mit Wasser ausgekocht, mit wenig Alkohol ausgewaschen, in Natronlauge gelöst und filtrirt. Das aus seiner alkalischen Lösung durch verdünnte Säuren gefällte Kresorcinphtaleïn stellt ein ziegelrothes Pulver dar und besitzt fast alle Eigenschaften des gewöhnlichen Fluoresceïns. Die alkalische Lösung zeigt beim Vermischen mit Wasser eine prachtvolle grüne Fluorescenz, die noch in grösster Verdünnung sichtbar ist. Die Farbe dieser Lösung unterscheidet sich aber von der einer Fluoresceïnlösung dadurch, dass jene bei auffallendem Licht etwas gelblicher, bei durchgehendem dagegen mehr rosa erscheint. Die saure Lösung des Kresorcinphtaleïns färbt Seide intensiv gelb. Da das neue Fluoresceïn mit dem Fluoresceïn Baeyer's so grosse Aehnlichkeit zeigte, so lag der Gedanke nahe, es möchte auch mit Brom ein Derivat geben, das

1) Liebig's Annal. 215 S. 83.

dem Eosin entsprechen würde. Es wurde daher eine alkalische Lösung von 1 Mol. des neuen Fluoresceïns mit 4 Mol. Brom (in Natronlauge gelöst) versetzt und dazu allmählich, bis zur sauren Reaction, verdünnte Salzsäure zugesetzt, wobei ein gelbrother Niederschlag fiel. Die alkalische Lösung dieses Stoffes färbt Seide schön rosa mit stark gelber Fluorescenz und liefert, mit Säure ausgefällt, eine Verbindung, die sich aus Alkohol in dunkelrothen Krystallkrusten ausscheidet und in der That dem Tetrabromfluoresceïn äusserst ähnlich ist. Erhitzt man ein Körnchen Resorcin mit ein paar Tropfen Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure, giesst die dicklich gewordene blaue Schmelze in Wasser und macht alkalisch, so erhält man eine prachtvoll zinnoberroth fluorescirende Lösung. Wird der gleiche Versuch mit Kresorcin ausgeführt, so tritt keine Farbstoffbildung oder Fluorescenz ein. Während ferner Resorcin im Destillate fast augenblicklich krystallinisch erstarrt, so erstarrt das Kresorcin nur sehr langsam, indem die Krystallisation von einzelnen Punkten aus langsam vorschreitet.

Ueber die Bestandtheile des Corallins hat C. Zulkowsky[1]) weitere Versuche veröffentlicht, namentlich über die Einwirkung von Brom auf Aurin (vgl. J. 1880. 768).

Nencky[2]) zeigt, dass Fraude's Resorcintartreïn und Resorcincitreïn lediglich unreines Resocyanin ist (vgl. J. 1881. 412), dass ferner die meisten der von Damm und Schreiner (S. 563) darzustellenden Verbindungen bereits bekannt sind. Das Succinylfluoresceïn wurde von Nencky (vgl. J. 1881. 412) beschrieben, noch früher sogar hat J. Rosicki[3]) aus Isobernsteinsäure und Resorcin das Isosuccineïn dargestellt. Ueber die Einwirkung von Glycerin auf Phenole liegen Angaben von Reichl (J. 1879. 1037) vor und das aus Resorcin durch Chlorzink erhaltene Produkt wird aller Wahrscheinlichkeit nach identisch sein mit der durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure und Resorcin entstehenden und von L. Barth und H. Weidel (J. 1877. 910) ausführlich beschriebene Substanz.

2. **Indigblau.** Die Verbindungen der Indigogruppe wurden von A. Bayer[4]) untersucht. Danach kann Orthonitrophenylacetylen leicht und fast quantitativ durch Kochen der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Wasser gewonnen werden; doch ist die Gegenwart von Mineralsäuren zu vermeiden. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Orthonitrophenylacetylen wird zur Darstellung der Kupferverbindung in viel Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt. Zur Darstellung des Orthodinitrodiphenyldiacetylens vertheilt man die aus 1 Th. Orthonitrophenylacetylen gewonnene Kupferverbindung feucht in einer Lösung von 2,25 Th. Ferricyankalium und 0,38 Th. Kali in 9 Th. Wasser, lässt bis zum Verschwinden des rothen Acetylen-

1) Monatsh. f. Chemie 1882 S. 465.
2) Journ. für prakt. Chemie 25 S. 269.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1880 S. 208.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 50 und 775.

kupfers stehen, wäscht den grünbraunen Niederschlag aus und behandelt ihn nach dem Trocknen mit Chloroform, aus welchem das Dinitrodiphenyldiacetylen, $C_{16}H_8N_2O_4$, in goldgelben Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe ist in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich und schmilzt bei 212°. Von Schwefelammonium oder einer alkalischen Bisulfitlösung wird dasselbe nicht angegriffen, von Eisenvitriol in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zu Indoïn reducirt. Vergleicht man nun die Constitutionsformeln:

$$C_6H_4\!<\!{}^{C\equiv C-CO_2C_2H_5}_{NO_2} \qquad C_6H_4\!<\!{}^{C\equiv C-C\equiv C}_{NO_2\qquad\quad NO_2}\!>\!C_6H_4,$$

Orthonitrophenylpropiolsäureäther — Orthodinitrodiphenyldiacetylen

so muss, wenn der Aether durch concentrirte Schwefelsäure in den die Isatogengruppe einmal enthaltenden isomeren Isatogensäureäther übergeführt wird, das Dinitrodiphenylacetylen unter denselben Umständen in das isomere Diisatogen übergehen, welches diese Gruppe 2mal enthält, was nun auch wirklich der Fall ist. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Dinitrodiphenyldiacetylen im fein vertheilten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure angerührt. Man lässt nun rauchende Schwefelsäure unter Abkühlung tropfenweise hinzufliessen, bis alles gelöst ist, filtrirt durch Glaswolle, um etwa ungelöste Theilchen zu entfernen, und lässt die dunkelkirschrothe Flüssigkeit in kalt gehaltenem Alkohol eintropfen, wobei das Diisatogen, $C_{16}H_8N_2O_4$, sich in rothen Nädelchen abscheidet. Mit Schwefelammonium befeuchtet, geht das Diisatogen sofort quantitativ in Indigo über. Die Bildung des Indigos aus Diisatogen findet statt unter Abspaltung von 2 Sauerstoff- und Addition von 2 Wasserstoffatomen nach folgender Gleichung: $C_{16}H_8N_2O_4 - 2O + 2H = C_{16}H_{10}N_2O_2$. Der Farbstoff bildet sich dabei direkt, ohne dass vorher Indigoweiss oder Indoxyl entstand, da das Diisatogen bei der Berührung mit den Reductionsmitteln, ohne in Lösung zu gehen und ohne seine Form zu verändern, blau wird (vgl. J. 1880. 770; 1881. 435).

Die Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd untersuchten A. Baeyer und V. Drewsen[1]). Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und darauf mit verdünnter Natronlauge, Barytwasser, oder Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann grün, und scheidet nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Indigblau ab. An Stelle des Acetons kann man sich mit demselben Erfolge der Brenztraubensäure bedienen; Aldehyd und Acetophenon liefern zwar auch Indigo aber in geringerer Menge. Bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton findet zunächst die Bildung eines Condensationsproduktes statt, welches gegen einen Ueberschuss von Alkali sehr empfindlich ist und dadurch in concentrirter Lösung in nicht näher untersuchte Substanzen, in verdünnter in Indigo verwandelt wird. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2856.

kann man dasselbe mittels Natronlauge, Barytwasser oder auch Ammoniak erhalten. Die erste Bedingung für das Gelingen dieser Operation besteht in der Anwendung eines vollkommen reinen, aus der Natriumbisulfitverbindung dargestellten Acetons. 1 Th. Orthonitrobenzaldehyd wird in 7 Th. reinem und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Acetons gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter fortwährendem Umrühren eine einprocentige Natronlauge tropfenweise langsam zufliessen, bis die Reaction schwach alkalisch bleibt, wozu etwa 2,5 Kubikcentim. für 1 Grm. Aldehyd erforderlich sind. Ist dieser Punkt eingetreten, was man auch an der beginnenden Indigobildung erkennen kann, destillirt man das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur ab und erhält so das Condensationsprodukt als ein braunes, an der Luft krystallinisch werdendes Oel. Zur Reinigung wird dasselbe in Aether aufgelöst und mehrere Male daraus umkrystallisirt. Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man die Verunreinigungen aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von wenig Ligroin ausfällt und den Aether verdunsten lässt. Der Farbstoff wird so in farblosen, grossen, undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten; aus Chloroform scheidet er sich beim langsamen Verdunsten desselben in sehr grossen, anscheinend klinorhombischen Prismen ab. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, aus dem er beim Abkühlen in kurzen, dicken Prismen auskrystallisirt. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt er sich unter Bildung von etwas Indigblau; er schmilzt bei 68 bis 69° und unter theilweiser Zersetzung. Die Ausbeute ist bei Anwendung von Natronlauge oder Barytwasser quantitativ. Die Reaction geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.CHO.NO_2 + CH_3COCH_3 = C_6H_4.CH(OH)CH_2COCH_3.NO_2.$$

1 Th. des Condensationsproduktes wurde mit 2 Th. Essigsäureanhydrid so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge nicht mehr die Indigoreaction gab, was nach $1^3/_4$ Stunden der Fall war. Das nach dem Abdampfen des Essigsäureanhydrides zurückbleibende braune und bald krystallinisch erstarrende Oel wurde zur Reinigung in Aether aufgelöst und mit Thierkohle im Wasserbade behandelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Substanz in Form farbloser, feiner, zu grossen Warzen vereinigter Nadeln. Beim wiederholten Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel wurde sie bald in Warzen, bald in langen flachen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 58 bis 59°. Die Analyse führt zu der Formel $C_{10}H_9NO_3$. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin unlöslich. Ihre Entstehung aus dem Condensationsprodukt wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

$$C_6H_4.NO_2.CH.OH.CH_2COCH_3 - H_2O = C_6H_4.NO_2.CH.CHCOCH_3,$$

wonach dieselbe als Orthonitrocinnamylmethylketon aufzufassen ist. Versetzt man eine mit Wasser verdünnte Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in Aceton mit Natronlauge, so wird Indigo gebildet. Die Ausbeute an Farbstoff ist aber beträchtlicher, wenn man zunächst das Con-

densationsprodukt darstellt und dieses in wässriger Lösung mit Natronlauge zersetzt. Zur Darstellung des Indigos wurde das rohe Condensationsprodukt in etwa 150 Th. heissen Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Natronlauge versetzt. Die Indigoabscheidung ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Man lässt nun den Farbstoff sich absetzen, filtrirt die schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag zuerst mit kochendem Wasser und dann mit kochendem Alkohol aus. Der so erhaltene Indigo ist ganz frei von Indirubin und scheint überhaupt ganz rein zu sein.

Um den Vorgang, welcher bei der Indigobildung stattfindet, aufzuklären, wurde das reine Condensationsprodukt in derselben Weise mit Barytwasser behandelt und die vom Indigo abfiltrirte Flüssigkeit zunächst vom überschüssigen Baryt durch Kohlensäure befreit, dann eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wurden grosse Mengen von Essigsäure in Freiheit gesetzt, sonst konnte aber ausser einer ganz geringen Menge eines braunen Harzes keine andere Substanz mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es wird also bei der Indigobildung die $COCH_3$-Gruppe des Condensationsproduktes in Form von Essigsäure, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme, abgespalten, während der übrig bleibende Rest $C_8H_9NO_3$ unter Verlust von 2 Mol. Wasser in $^1/_2$ Mol. Indigo übergeht, entsprechend folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Condensationsprodukt}}{2C_{10}H_{11}NO_4} + 2H_2O = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O.$$

An Ausbeute wurden aus dem reinen Condensationsprodukt durch Zersetzung mit Barytwasser 50 Proc. Farbstoff, d. h. 80 Proc. der Theorie, erhalten, während der Orthonitrobenzaldehyd durch Ueberführung in das Condensationsprodukt und Zersetzung desselben im ungereinigten Zustande mittels Natronlauge bei einer Reihe von Bestimmungen 66 Proc., d. h. 76 Proc. der Theorie, lieferte. Es geht daraus hervor, dass, wenigstens bei den eingehaltenen Bedingungen, die Bildung des Condensationsproduktes fast quantitativ erfolgt, während bei der Ueberführung desselben in Indigo ein etwas grösserer Verlust stattfindet.

Die Einwirkung von Orthonitrobenzaldehyd auf Aldehyd bei Gegenwart von Alkalien ist noch nicht hinreichend genau untersucht worden, indessen genügen die vorliegenden Beobachtungen, um den Beweis zu liefern, dass eben so wie bei Anwendung von Aceton zunächst ein aldolartiges Condensationsprodukt gebildet wird, welches in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali zusammengebracht Indigo gibt. Versetzt man eine Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in frisch bereitetem Aldehyd mit wenig Barytwasser, so erhält man eine bei etwa 120° schmelzende, krystallinische Masse, die in Wasser gelöst auf Zusatz von Natronlauge Indigo ausscheidet. Wird mehr Barytwasser angewendet, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln, die nach der Analyse die Zusammensetzung eines Alkohols der Orthonitrophenylmilchsäure besitzen. Wahrscheinlich wird daher das zuerst gebildete aldehydartige Condensationsprodukt ebenso

wie Bittermandelöl durch Alkalien in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Die Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 108 bis 109° unter stürmischer Gasentwicklung und gaben bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_9H_{11}NO_4$ übereinstimmen. Die Verbindung ist daher wahrscheinlich der Alkohol der Orthonitro-β-phenylmilchsäure $C_6H_4.NO_2.CH.OH.CH_2.CH_2.OH$. Bei Behandlung des zuerst beschriebenen Condensationsproduktes mit Silberoxyd in wässriger Lösung wird eine bei 127° schmelzende, aus der ätherischen Lösung in kleinen klinorhombischen Prismen auskrystallisirende Säure erhalten, die mit Alkali keinen Indigo gibt, dagegen mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt einen blauen Farbstoff liefert, der sich wie das auf demselben Wege aus der Orthonitrozimmtsäure entstehende Produkt verhält. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier die Orthonitro-β-phenylmilchsäure vor.

Eine wässrige Lösung von Orthonitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure liefert auf Zusatz eines Alkalis eine reichliche Menge von Indigblau. Es gelingt ferner auch ein Condensationsprodukt der beiden genannten Substanzen darzustellen, welches mit wässrigem Alkali zusammengebracht Indigo ausscheidet.

Claisen und Claparède[1]) haben durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Bittermandelöl und Brenztraubensäure die Cinnamylameisensäure erhalten. In ganz gleicher Weise lässt sich aus dem Orthonitrobittermandelöl das entsprechende Nitroderivat darstellen. Löst man Orthonitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt die Flüssigkeit auf + 10° ab und sättigt mit Salzsäuregas, so erstarrt die ganze Masse nach 2 bis 3 Tagen zu einem Krystallbrei. Die abgesaugte und mit Wasser gewaschene Krystallmasse wird darauf zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_5$.

Die Verbindung hat demnach die Formel $C_6H_4.NO_2.CH.CHCOCO_2H$, und kann als Orthonitrocinnamylameisensäure bezeichnet werden. Sie schmilzt bei 135 bis 136° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter starker Gasentwicklung, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol und unlöslich in Ligroin. Von heissem Wasser wird sie in beträchtlicher Menge aufgenommen. Die Säure gibt ein in schönen Blättchen krystallisirendes Barytsalz, von überschüssigen Alkalien wird sie unter Bildung von Indigblau zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und erleidet dabei eine Veränderung, da Alkalien mit der durch Wasser verdünnten Lösung nicht mehr Indigo geben.

Orthonitrocinnamylameisensäure ist gegen Alkalien sehr unbeständig und wird schon durch kohlensaures Natron in der Kälte unter Indigbildung zersetzt. Während zur Beendigung dieser Reaction 2 bis 3 Tage erforderlich sind, erfolgt die Indigbildung bei Anwendung

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 2472.

von kaustischen Alkalien schneller, jedoch muss man mit dem Zusatz von Alkali vorsichtig sein, weil sonst die Ausbeute an Indigo geringer ausfällt. In der vom Indigo abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich Oxalsäure nachweisen; die bräunlich gelbe Farbe der Flüssigkeit deutet auch noch die Entstehung von Nebenprodukten an, deren Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte.

Bezüglich der Darstellung des künstlichen Indigos beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 17 656) die Gewinnung von Zwischenprodukten, welche beim Uebergang von Orthonitrophenylpropiolsäure in künstlichen Indigo auftreten, sich durch Anwendung der Aether der Orthophenylpropiolsäure isoliren und zur Darstellung von Indigoblau und verwandten Farbstoffen verwenden lassen (vgl. J. 1881. 434). Die Aether der Orthonitrophenylpropiolsäure lassen sich mit alkalischen Reductionsmitteln in Indogensäureäther verwandeln: $C_8H_4.NO_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2 = C_8H_6NO(CO_2.C_2H_5) + H_2O$. Orthonitrophenylpropiolsäureäther, $C_8H_4.NO_2.CO_2.C_2H_5$, wird z. B. mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat unter Vermeidung einer zu starken Erwärmung digerirt, bis keine fernere Einwirkung stattfindet. Die Mischung wird angesäuert und filtrirt; dem unlöslichen Rückstand entzieht man durch wiederholte Behandlung mit verdünnten Alkalien den Indogensäureäthyläther, $C_8H_6NO.CO.C_2H_5$, welcher sich aus den alkalischen Auszügen auf Zusatz von Säure abscheidet. Dieser krystallisirt in farblosen, bei 120 bis 121° schmelzenden Prismen, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende Acetylverbindung und beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht Aethylindogensäureäthyläther, welcher bei 98° schmilzt. — Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Orthonitrophenylpropiolsäureäther entsteht der damit isomere Isatogensäureäther. Zur Darstellung desselben wird 1 Th. Orthonitrophenylpropiolsäureäther in 10 bis 12 Th. concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung eingetragen und die entstandene dunkelrothe Lösung mit Wasser gefällt. Der sich abscheidende Isatogensäureäther kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten werden. Durch saure Reductionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, wird Isatogensäureäther in Indogensäureäther übergeführt.

Indogensäureäther liefert durch Verseifung mit Säuren und Alkalien Indogensäure: $C_8H_6NO.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_8H_6NO.CO_2H + C_2H_6O$. Indogensäureäther wird zu diesem Zweck in die 3 bis 5fache Gewichtsmenge eines bei 160 bis 180° schmelzenden Natronhydrates eingetragen, bis kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen wahrnehmbar ist. Das entstandene Produkt wird unter Abkühlung in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die ausgeschiedene freie Indogensäure filtrirt. Die Indogensäure, $C_8H_6NO.CO_2H$, schmilzt bei 122 bis 123° unter starker Gasentwickelung. In reinem und

rockenem Zustande ist dieselbe weiss und färbt sich nur langsam blau. n verdünnter alkalischer Lösung geht sie bei Berührung mit Luft oder ei Einwirkung saurer Oxydationsmittel vollständig in Indigoblau über. Aus Indogensäure entsteht durch Kohlensäureabspaltung Indogen: $C_8H_6NO.CO_2H = C_8H_7NO + CO_2$. Beim Kochen von Indogensäure-ösungen oder bei vorsichtigem Schmelzen scheidet sich unter Kohlensäure-Entwickelung das Indogen, C_8H_7NO, als Oel ab. Dasselbe ist etwas in heissem Wasser mit gelblich grüner Fluorescenz löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure, wie schwach basische Eigenschaften. Behandelt man eine concentrirte Lösung von Indogen in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man eine Lösung des bekannten indoxylschwefelsauren Kalis. Indogensäureäther, Indogensäure und Indogen liefern bei Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes und anderer Oxydationsmittel Indigoblau. In Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen die Sulfosäuren des letzteren. Eine Lösung von Indogensäureäther in Schwefelsäure liefert z. B. beim Erwärmen auf 100° die Sulfosäuren des Indigoblau, welche sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung auf bekannte Weise abscheiden lassen. Indogensäure oder Indogen gehen in Berührung mit Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff in der Kälte schnell und glatt in Indigo über. Diese Farbstoffbildung lässt sich auch auf der Zeugfaser vornehmen: $2C_8H_6NO.CO_2H + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O + CO_2$. Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, bildet sich auch durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln, wie Eisen- oder Kupferchlorid, zu den Auflösungen von Indogensäure oder Indogen. Auf Zusatz von Isatin, $C_8H_5NO_2$, zur Indogenlösung scheidet sich das dem Indigoblau isomere Indirubin ab: $C_8H_7NO + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. Derselbe Farbstoff bildet sich auch unter Kohlensäure-Abspaltung beim Zusatz von Isatin zu einer erwärmten Lösung von Indogensäure in wässerigem kohlensaurem Natrium.

Ferner wird (D. R. P. Nr. 19 266) durch Kochen einer wässerigen Lösung der Orthonitrophenylpropiolsäure erhaltenes Orthonitrophenylacetylen durch Behandlung mit ammoniakalischem Kupferchlorür in die bekannte Kupferoxydulverbindung übergeführt. Diese wird darauf mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium behandelt, wodurch das Orthodinitrodiphenyldiacetylen, $C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{C \equiv C - C \equiv C}{NO_2 \qquad\qquad NO_2}> C_6H_4$, erzeugt wird. Durch Behandlung des letzteren mit rauchender Schwefelsäure wird das isomere Diisatogen dargestellt, welches sich durch Reductionsmittel in Indigblau, durch concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol in Indoïn überführen lässt. Zur Darstellung des Indigos wird nun 1 Kilogrm. Orthonitrophenylacetylen durch Behandlung mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in bekannter Weise in die rothe Kupferverbindung verwandelt und diese nach dem Auswaschen und Abpressen im feuchten Zustande in eine Lösung 2,25 Kilogrm. Ferri-

kalium und 0,38 Kilogrm. Aetzkali in 6,75 Liter Wasser eingegen. Man lässt die Masse bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 unden lang stehen, bis die rothe Farbe des Niederschlages verschwunden ist, und zieht denselben nach dem Auswaschen und Trocknen mit hloroform aus. Das Dinitrodiphenyldiacetylen krystallisirt aus dieser Lösung in goldgelben, bei etwa 212° schmelzenden Nadeln. Mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure liefert das Dinitrodiphenyldiacetylen den dem Indigo verwandten Farbstoff Indoïn. Um durch Ueberführung des Dinitrodiphenyldiacetylens in Diisatogen Indigblau zu erhalten, rührt man dasselbe in fein vertheiltem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei an und setzt unter Abkühlung so viel rauchende Schwefelsäure in kleinen Mengen hinzu, bis alles gelöst ist. Die dunkle kirschrothe Flüssigkeit wird nun filtrirt und in kaltes Wasser oder besser in Alkohol gegossen. In ersterem Fall scheidet sich das Diisatogen als dunkelrother amorpher Niederschlag aus, in letzterem in dunkelrothen Nadeln. Das Diisatogen liefert bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol Indoïn, mit verschiedenen anderen Reductionsmitteln dagegen Indigblau. Schwefelammon und Schwefelalkalien führen dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in Indigo über, ebenso Zinkstaub in Verbindung mit Essigsäure, Ammoniak oder Natronlauge, sowie Traubenzucker mit Alkalien beim gelinden Erwärmen.

Ein zweites Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos beruht auf der Umwandlung des Isatogens oder des Diisatogens in Verbindungen mit Schwefligsäure. Man kocht zu diesem Zweck Orthonitrophenylpropiolsäure mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von Ammoniumbisulfit, bis die genannte Säure völlig verschwunden ist, oder man behandelt Orthonitrophenylacetylen in derselben Weise. Zur Entfernung der Schwefligsäure setzt man dann noch essigsaures Baryum hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr getrübt wird, und filtrirt ab. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit liefert, mit Reductionsmitteln (z. B. Zinkstaub und Ammoniak) behandelt, Indigblau. — Zur Darstellung der Schwefligsäureverbindung des Diisatogens kocht man diese Substanz mit überschüssigem Ammoniumbisulfit und verfährt sonst wie oben. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak oder anderen Reductionsmitteln ebenfalls Indigblau.

Durch Condensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure entsteht Orthonitrocinnamylameisensäure, welche, wie die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 19768) angibt, durch Alkalien direkt in Indigblau übergeht. In ähnlicher Weise erfolgt die Umwandlung von Orthonitrobenzaldehyd in Indigblau durch Aceton oder Acetaldehyd in Gegenwart von Alkalien. Es ist ferner anzunehmen, dass ganz allgemein gemischte Ketone, welche Methyl in Verbindung mit Carbonyl enthalten, diese charakteristische Reaction des Orthonitrobenzaldehyds eintreten las

Zur Herstellung der Orthonitrocinnamylameisensäure werden 10 Th. Orthonitrobenzaldehyd in 6 Th. Brenztraubensäure unter gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten auf 10⁰ mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 2- bis 3tägigem Stehen wird die krystallinisch erstarrte Masse mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt:

$$C_6H_4.NO_2.COH + CH_3.CO.COOH = C_6H_4.NO_2.CH.CH.CO.COOH + H_2O$$

Orthonitrobenzaldehyd + Brenztraubensäure = Orthonitrocinnamylameisensäure + Wasser.

Zur Herstellung von Indigblau wird die so erhaltene Orthonitroinnamylameisensäure in eine gesättigte Lösung der doppelten Gewichtsenge kohlensauren Natrons eingetragen und 24 Stunden bei gewöhncher Temperatur sich selbst überlassen. Das reichlich ausgeschiedene digblau wird filtrirt und mit Wasser gewaschen. Dieselbe Umwandng wird durch verdünnte kaustische Alkalien und alkalische Erden wirkt. Erwärmen beschleunigt den Eintritt der Reaction. Durch ssende Abänderung dieses Verfahrens lässt sich der künstliche Indigo ch auf der Faser erzeugen. — Nach einem ferneren Verfahren werden) Th. Orthonitrobenzaldehyd mit 6 Th. Brenztraubensäure gemischt d allmählich mit einer 2procentigen Natronlauge bis zur stark alkalihen Reaction versetzt. Nach 2- bis 3tägigem Stehen wird das ausgehiedene Indigblau abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Oder es rden 10 Th. Orthonitrobenzaldehyd in 15 Th. Aceton gelöst und nach d nach mit einer Lösung von 3 Th. Natronhydrat in 130 Th. Wasser rmischt. Die schnell und ohne äusseres Erwärmen eintretende Abheidung von Indigblau ist in 2 bis 3 Tagen beendigt. In derselben eise verläuft die Darstellung des künstlichen Indigos aus dem Orthotrobenzaldehyd unter Anwendung von Acetaldehyd an Stelle des Aceus und lässt sich das in den vorstehenden Verfahren angegebene Natronrdrat durch andere kaustische und kohlensaure Alkalien sowie durch kalische Erden ersetzen.

Zur Herstellung des künstlichen Indigos verwenden e Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst). R. P. Nr. 20 255), Monobenzylidenaceton, welches nach Claisen gl. S. 569) aus Benzaldehyd und Aceton durch sehr verdünnte Natronuge hergestellt wird. 1 Th. Monobenzylidenaceton wird mit der 5chen Menge Schwefelsäure zusammengerieben; in diese Mischung lässt an bei 0 bis 15⁰ die berechnete Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 46, welche in der doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäure aufgelöst t, langsam einfliessen. Man scheidet die in der Schwefelsäure gelöst eibenden Nitroverbindungen durch Eingiessen dieser Lösung in viel asser ab, sammelt sie auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser sorgltig aus und löst sie in der $1^1/_2$fachen Menge Alkohol. Aus dieser ösung hat sich nach mehrstündigem Stehen das Paranitromonobenzylenaceton fast vollständig ausgeschieden. In der Mutterlauge ist das rthonitromonobenzylidenaceton enthalten, welches man entweder durch bdestilliren des Alkohols oder durch Versetzen der Mutterlauge mit

dem 3- bis 4fachen Vol. Wasser gewinnen kann. Wird das Orthonitrobenzylidenaceton mit alkoholischer Natronlauge (beispielsweise 1 Th. des Ketons, 5 Th. Alkohol und 3 Th. einer 10proc. Natronlauge) in der Kälte einige Zeit in Berührung gelassen, so ist es in eine neue Substanz verwandelt worden, die nach dem Ansäuern der Flüssigkeit derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Sie liefert beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung, noch leichter durch Zusatz von alkalischen Mitteln, wie Soda oder Aetznatron, zu derselben, in reichlicher Menge Indigo, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol sofort rein ist. Die substituirten Orthonitrobenzylidenacetone verhalten sich genau wie ihre Muttersubstanz und können zur Darstellung von substituirten Indigos verwendet werden.

E. Ketteler[1]) untersuchte das Absorptionsspectrum von Cyanin, Fuchsin, Magdalaroth, Anilinblau und Indigo.

3. **Naphtalinfarbstoffe.** Die Einwirkung von Salpetrigsäure auf β-Naphtochinontoluid geht nach Th. Zinke[2]) wie bei dem entsprechenden β-Anilid am besten in Gegenwart von Essigsäure vor sich, kann indessen auch in essigsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Kalium, ja selbst in essigsaurer Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ausgeführt werden. Die Zusammensetzung der aus Essigsäure krystallisirenden rothen Nadeln entspricht der Formel $C_{34}H_{22}N_4O_6$. Bei der Reduction mit Kaliumbisulfit entsteht eine blaue Verbindung, $C_{34}H_{26}N_4O_4$, welche mit Essigsäureanhydrid ein gelbes Tetracetylderivat, $C_{42}H_{35}N_4O_8$, gibt. Durch Oxydation, am besten mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung, werden der blauen Verbindung 4 Wasserstoffatome entzogen und es entsteht eine gelbrothe Verbindung, welche wie die blaue in Wasser unlöslich ist und aus Essigsäure leicht schön in Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 260 bis 265°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{34}H_{22}N_4O_4$. — Die Herstellung von β-Naphtochinon bespricht Ch. E. Groves[3]) im Anschluss an die Untersuchungen von Liebermann (J. 1881. 447). Zur Ueberführung von Amido-β-Naphtol in β-Naphtochinon empfiehlt er statt Eisenchlorid Chromsäuremischung anzuwenden.

Herstellung von Croceïnscharlach und Croceïngelb. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 18027 u. 20397) erhält man durch Sulfurirung des β-Naphtols bei möglichst niedriger Temperatur neben der bereits bekannten noch eine zweite isomere Monosulfosäure, welche sich von jener dadurch unterscheidet, dass das Natriumsalz in Alkohol sehr leicht löslich ist und dass dieselbe Nitroprodukte liefert. 100 Kilogrm. β-Naphtol werden möglichst rasch in 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° eingetragen, wobei die Temperatur 50 bis 60° nicht überschreiten darf. Durch Behandlung der Natriumsalze mit Alkohol werden die beiden

1) Annal. der Phys. 15 S. 337.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1970.
3) Chemic. News 45 S. 267.

Sulfosäuren von einander getrennt. Das leicht lösliche Salz gibt mit Diazoverbindungen echt gelbrothe Farbstoffe. Zur Herstellung des Croceïnscharlachs werden 50 Kilogrm. Amidoazobenzolmonosulfosäure mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die Diazobenzolsulfosäure bringt man in eine Lösung von 75 Kilogrm. β-Naphtol-α-Sulfosäure in 500 Liter Wasser und 140 Kilogrm. 10procentigem Ammoniack:

$$C_6H_4\left\langle{}^{SO_3H}_{N_2.C_6H_4.N_2.Cl}\right. + C_{10}H_6\left\langle{}^{ONa}_{SO_3Na}\right. + 2NH_3$$
$$= C_6H_4\left\langle{}^{SO_3.NH_4}_{N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6}\right.\left\langle{}^{ONa}_{SO_3Na}\right. + NH_4Cl.$$

Wendet man statt der Sulfosäure freies Amidoazobenzol an, so zeigt der Farbstoff einen etwas gelberen Ton. Die Homologen des Amidoazobenzols liefern blaurothe, Diazobenzol und Homologe rothgelbe Farbstoffe, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen ziegelrothen Farbstoff. Die neue β-Naphtolsulfosäure gibt mit 50procentiger Salpetersäure bei 40 bis 50^0 Nitroprodukte, deren Alkalisalze in Wasser leicht lösliche und schön gelbe Farbstoffe sind. — Statt der Schwefelsäure von 66^0 B. kann auch ein Gemisch von dieser mit einigen Proc. Schwefelsäureanhydrid oder Schwefelsäureamonochlorhydrin zur Sulfurirung des Naphtols angewendet werden.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 15 649) empfiehlt zur Darstellung von orangerothen, rothen und braunrothen Azofarbstoffen aus Methylnaphtalin den zwischen 225 und 250^0 siedenden Theil des Steinkohlentheeres, welcher wesentlich aus Methyl- und Dimethylnaphtalin besteht. Man erhält daraus durch Nitriren, Ueberführen in die Sulfosäuren und Reduciren Amidomethylnaphtalinsulfosäure bezieh. die Dimethylverbindung, welche, in die Diazoverbindung übergeführt, mit β-Naphtol oder dessen Sulfosäuren Farbstoffe liefert. — Nach einem ferneren Vorschlage wird das Methyl oder Dimethylnaphtalin in die Sulfosäure und durch Schmelzen mit Kali in Methylnaphtol umgewandelt, welches mit Diazosulfanilsäure oder mit Diazonaphtalinsulfosäure oder mit Amidoazobenzoldisulfosäure gelbrothe Farbstoffe gibt. Die Sulfosäure desselben liefert mit den Diazokohlenwasserstoffen rothe Farbstoffe.

Ueber einige Nitroderivate des Naphtalins berichten V. Merz und W. Weith[1]). Bromnitronaphtalin liefert, mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, zwei Bromdinitronaphtaline $C_{10}H_5(NO_2)_2Br$. Die α-Verbindung schmilzt bei 170,5^0, die β-Verbindung bei 143^0. α- und β-Bromdinitronaphtalin gehen beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure in je eine Bromtetranitroverbindung über. Das α-Bromtetranitronaphtalin schmilzt bei 189^0, die β-Verbindung bei 243^0. α-Bromtetranitronaphtalin wird von warmer Soda- oder Pottaschelösung unter Hervorgehen der Natrium-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2708.

beziehungsweise Kaliumverbindung eines Tetranitronaphtols gelöst. Das Naphtol kann durch Salzsäure abgeschieden, aus Eisessig oder Benzol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 180°. Dasselbe bildet mit Metallen schön gefärbte und meistentheils gut krystallisirende Salze. Durch Ammoniak und Anilin geht das α-Bromtetranitronaphtalin leicht in das α-Tetranitronaphtylamin beziehungsweise α-Tetranitronaphtylphenylamin über. — Die Darstellung von reinem β-Tetranitronaphtol aus dem β-Bromtetranitronaphtalin, $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$, ist nicht gelungen, aber mit Ammoniak und Anilin reagirt der Bromnitrokörper nicht anders wie die isomere α-Verbindung. Das α- und ebenso das β-Bromdinitronaphtalin wird beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre unter Hervorgehen der gewöhnlichen oder α-Mononitrophtalsäure oxydirt. Das α-Bromtetranitronaphtalin gibt unter solchen Verhältnissen eine Dinitrophtalsäure vom Schmelzpunkt 227°, welche durch Zinn und Salzsäure in die gewöhnliche Diamidobenzoësäure übergeht. Diese lieferte, mit Natronkalk destillirt, Metaphenylendiamin. Besonders leicht und ausgiebig entsteht die obige Dinitrophtalsäure aus dem α-Tetranitronaphtol, schon beim Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade. Durch Oxydation des β-Bromtetranitronaphtalins erhält man eine neue Dinitrophtalsäure mit dem Schmelzpunkt 200°. Aus ihr entsteht durch Reduction eine Diamidobenzoësäure, welche bei der Destillation mit Natronkalk Paraphenylendiamin liefert.

Ferner wurde α-Bromtetranitronaphtalin mit überschüssiger Sodalösung gekocht. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirte ein Natriumsalz in braunen, metallisch glänzenden Blättchen, welche beim wiederholten Umkrystallisiren eine mehr rothgelbe Farbe annahmen. Das Salz, $C_{10}H_3(NO_2)_4ONa.2H_2O$, wurde schliesslich neuerdings in warmem Wasser gelöst, dann mit Salzsäure versetzt, worauf schwach gelbliche, bald feinnadelig krystallinisch werdende Flocken sich ausschieden. Diese Verbindung $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$, zuerst gehörig ausgewaschen, liess sich aus warmem Eisessig umkrystallisiren und so rein erhalten.

Durch die löslichen Salze dieses α-Tetranitronaphtols werden Wolle und Seide intensiv und vorzüglich schön citronengelb gefärbt. Daher war anzunehmen, dass diese Salze und zwar besonders die Natriumverbindung eine technische Verwerthung würden finden können und sind auch sowohl in den Farbwerken zu Höchst bei Frankfurt a. M. als in der Fabrik von Bindschedler u. Busch in Basel Versuche vorgenommen worden, um das Tetranitronaphtol in lohnender Ausbeute zu erhalten. Das angestrebte Ziel hat sich jedoch nicht erreichen lassen.

4. Phenanthren- und Anthracenfarbstoffe. Dioxyanthracen. G. Schüler[1]) hat die eine der beiden technischen Anthrachinondisulfosäuren und zwar die sog. α-Säure, welche beim Schmelzen mit Kali

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1807.

lavopurpurin gibt, untersucht. Das α-anthrachinondisulfosaure Natron us der Fabrik von Gebr. Neuhaus in Elberfeld war in Pastenform nd mit monosulfosaurem Salz und Natriumsulfat verunreinigt. Es urden nun 500 Grm. Paste, 320 Grm. Zinkstaub und 1200 Grm. 0procentiges Ammoniak erhitzt, bis die dunkelrothe, stark schäumende lasse eine gelbe bis braungelbe Farbe annahm. Nun wurde mit wenig Vasser bis zur Vergasung des Ammoniaks gekocht und filtrirt. Beim rkalten fällt das monosulfosaure Natron wegen seiner Schwerlöslichkeit st rein heraus, beim weiteren Eindampfen scheidet sich das anthracenisulfosaure Natron aus und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das so rhaltene flavanthracendisulfosaure Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2$ ildet gelblichgraue, in Wasser leicht lösliche Krystalle und zeigt in erdünnter Lösung intensiv blauviolette Fluorescenz. Zur Herstellung on anthrolsulfosaurem Natron, $C_{14}H_8.OH.SO_3Na$ wird anthraendisulfosaures Natron mit der 3 bis 4fachen Menge Kali so lange gechmolzen, bis die dickflüssige Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die othbraune Masse wird nach dem Erkalten mit Salzsäure zersetzt, die rüngrauen Flocken werden abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausewaschen und auf Porzellan getrocknet. Zur Entfernung von enttandenem Dioxyanthracen schüttelt man das Produkt mit kaltem Alkohol nd erhält so das anthrolsulfosaure Natron als gelbes Pulver, welches urch Umkrystallisiren aus Wasser schön krystallinisch wird. In heissem Vasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich mit gelbgrüner Fluorescenz; n saurer Lösung fluorescirt es bläulich. Mit Salzen des Baryums, Magesiums, Calciums, Thalliums, Bleies, Kupfers und Eisens gibt es schwer ösliche Niederschläge. — Um Flavol oder Dioxyanthracen $C_{14}H_8(OH)_2$, u erhalten, schmilzt man das anthracendisulfosaure Natron mit der 4 bis fachen Menge Kali bei möglichst hoher Temperatur so lange, bis die chwärzung der Masse und ein eigenthümlicher Theergeruch die beinnende Zersetzung anzeigen. Das Reactionsprodukt wird mit Salzsäure ersetzt und mit Wasser ausgekocht, um das noch vorhandene anthrolulfosaure Natron zu entfernen. Die durch Säuren hervorgebrachte ällung liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein ellgelbes krystallinisches Pulver, dessen Lösungen in Alkohol und Aether tark blau fluoresciren. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und ehr schöner grüner Fluorescenz, welche der des Fluoresceïns kaum nachteht, beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft aber verschwindet.

Sowohl das Flavol, als die Anthrolsulfosäure zeigen ihren Phenolharakter auch darin, dass sie mit Diazokörpern unter Bildung von Azoarbstoffen reagiren, und zwar liefert die Flavanthrolsulfosäure, in Folge er Anwesenheit der Sulfogruppe, mit Diazoxylollösung einen wasserlöslichen Farbstoff, während das Flavol sulfurirte Diazoverbindungen erlangt, um wasserlösliche Farbstoffe zu geben.

C. Liebermann[1]) hat den Azophenol- und Azonaphtolfarbstoffen

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 188? [illegible]

entsprechende Anthrolazofarbstoffe hergestellt, indem er in der üblichen Weise Lösungen der diazotirten Basen (Anilin, Toluidin, Xylidin u. s. w.) oder ihrer Sulfosäuren (Sulfanilsäure, Naphtylaminsulfosäuren, Amidoazobenzolsulfosäuren) mit alkalischen Lösungen von Anthrol, $C_{14}H_9.OH$, zusammenbrachte. Die Reactionen verlaufen überall genau wie in der Naphtolreihe unter Bildung unlöslicher Farbstoffe, wenn man von den Basen, wasser- oder alkohollösliche Farbstoffe, wenn man von den Sulfosäuren der Basen ausgeht. Namentlich die in letzterer Art gebildeten, sowie die durch nachträgliche Sulfonirung der unlöslichen entstandenen Azofarbstoffe färben Wolle und Seide direkt und meist recht schön an. Die Farbentöne sind denen der entsprechenden Naphtolfarben im Allgemeinen sehr ähnlich, und liegen meist zwischen blutroth und einem schönen Rothbraun. Das Anthrol bildet nur das Glied einer Gruppe von Anthracenabkömmlingen, welche man nun mit Diazoverbindungen paaren kann. So liefern z. B. isomere Dioxyanthracene entsprechende Azofarbstoffe.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon untersuchte C. Liebermann und A. Hagen[1]). Binitroanthrachinon wird mit etwa dem 15fachen Gewichte Schwefelsäure rasch auf etwa 200° erhitzt. Die erkaltete Mischung liefert in Wasser gegossen einen braunrothen Niederschlag, welcher sich in Alkalien mit prachtvoll violetter Farbe löst. Die durch Säure gefällte und gut ausgewaschene Substanz wird mit Barytwasser ausgekocht, die Lösung scheidet auf Zusatz von Säure den Farbstoff ab, welcher beim Behandeln mit kaltem Barytwasser sich theils löst, theils als Barytsalz ungelöst zurückbleibt. Der Farbstoff aus dem in der Kälte löslichen Barytsalz mit Säure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt bildet dunkelgrün kantharidenglänzende sehr kleine Nadeln.

Der in heissem Barytwasser lösliche Farbstoff unterscheidet sich wenig von dem schon in der Kälte löslichen; er färbt Beitzen fast nicht an, Seide dagegen schön roth. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$. Weitere Versuche ergaben, dass dieser aus Dinitroanthrachinon durch concentrirte Schwefelsäure erhaltene Farbstoff als ein Amid des Erytrooxyanthrachinons und des Purpuroxanthins anzusehen ist. Dieses Ergebniss lässt sich auch mit der aus den Analysen abgeleiteten Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$ vereinigen, wenn man annimmt, dass ein Gemisch von Amidomonoerythrooxyanthrachinon und Amidopurpuroxanthin zu gleichen Molekülen vorliegt, da $C_{14}H_9NO_3 + C_{14}H_9NO_4 = C_{28}H_{18}N_2O_7$. Die Reaction bei der Umwandlung des Dinitroanthrachinons durch concentrirte Schwefelsäure beginnt bei 200° durch eine Oxydationswirkung der Schwefelsäure, da diese dabei nicht unbedeutende Mengen Schwefligsäure entwickelt. Bei dieser Oxydation ist wahrscheinlich auch schon der Sauerstoff der Nitrogruppen mit betheiligt. Der Oxydation unterliegt der die Nitro-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1801.

uppen enthaltende Theil des Anthracenkerns, was daraus ersichtlich , dass ein Theil der Substanz zu Phtalsäure oxydirt wird, deren Anydrid man während der Reaction im Kolbenhalse auftreten sieht, und e man in grösserer Menge aus den schwefelsauren Mutterlaugen isoliren ann. Für die Ausübung einer oxydirenden Wirkung befinden sich e Nitrogruppen des Dinitroanthrachinons bei dieser Reaction ganz in er Lage derjenigen des Nitrobenzols in der bekannten Chinolinsynthese; re oxydirende Wirkung geht hier höchst wahrscheinlich dahin, Hyroxyle in das Anthrachinon einzuführen. Hierdurch und durch die Virkung der nascirenden Schwefligsäure gehen die Nitrogruppen allnählich in Amidogruppen über. Daher lässt sich der Process der Farbtoffbildung schon bei 180° ausführen und wesentlich beschleunigen, enn man in die Mischung Schwefligsäureanhydrid leitet oder kleine Stückchen Zink einträgt. Aber auch die Amidogruppen werden von ler Schwefelsäure zum Theil ausgetrieben und durch Hydroxyl ersetzt. Durch alle diese neben einander wirkenden Reactionen wird schliesslich in Gemisch verschiedener Stoffe erzeugt, von denen die beschriebenen n überwiegender Menge entstehen. — Bemerkt wird noch, dass die dem Patente von Przibram (J. 1878. 1106) zu Grunde liegende Reaction bereits früher von Gräbe und Liebermann beschrieben ist (vgl. J. 1871. 795).

Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. (D. R. P. Nr. 17627) verwenden zur Herstellung von künstlichem Alizarin beim Schmelzen die Anthrachinonsulfosäuren mit Alkali-Kalk oder das Salz der Anthrachinonsulfosäuren. Es entsteht dann bei der Schmelze die Calciumverbindung des Alizarins, von welcher die alkalischen Laugen abfiltrirt werden. Aus diesen wird wieder Aetznatron, beziehentl. Aetzkali gewonnen. Die Alizarinlacke werden direkt durch Säuren zersetzt oder erst mit Alkalien behandelt, m Verunreinigungen zu beseitigen, worauf dann aus der Alkalilösung as Alizarin gefällt wird.

Um lösliches Alizarinblau (Alizarinblau S) herzustellen, wird nach Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen D. R. P. Nr. 17695) Alizarinblau als Paste von 10 bis 12 Proc. Trockengehalt mit 25 bis 30 Proc. einer Lösung von Natriumbisulfit 1,25 spec. Gew.) zusammengerührt, und diese Mischung 8 bis 14 Tage ich selbst überlassen. Filtrirt man dann diese Lösung, so bleibt im Rückstande unverändertes Alizarinblau, welches von Neuem zu demselben Zweck benutzt werden kann. Im Filtrat ist dagegen die neue Verbindung, die man entweder direkt zur Verwendung bringt, oder aus welchem man durch Fällen mit Salzen z. B. Kochsalz, oder durch Verdunsten bei niedriger Temperatur die Bisulfitverbindung des Alizarinblaues in fester, krystallinischer Form gewinnen kann.

Nach H. Brunck und C. Graebe[1]) bildet das Alizarinblau S.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1785.

die Ausbeute betrug jedoch nur 0,5 Proc. der verwendeten Pro katechusäure.

Die künstlichen Farbstoffe auf der Pariser Au stellung (1878) bespricht Lauth[1]). Darnach besteht in Frankrei nur eine unbedeutende Alizarinfabrik; fast das gesammte Anthracen d Pariser Gascompagnie, welche jährlich 35 000 Tonnen Theer destilli geht nach deutschen Alizarinfabriken.

Die Geschichte der rothen Farbstoffe besprich W. v. Miller[2]).

Eine kleine Schrift: F. Ehrlich: Ueber die Verfälschun gen der Theerfarbstoffe (Leipzig, G. Weigel) hat anscheinen nur den Zweck, die Bücher von Springmühl zu empfehlen. Viel leicht sind beide Verf. identisch (vgl. J. 1881. 754).

Die wirthschaftliche Bedeutung der Theerfarben Industrie[3]), insbesondere für Deutschland, ergibt sich aus folgende Angaben. Die Jahresproduktion sämmtlicher künstlicher Farbstoff lässt sich auf etwa 80 bis 90 Millionen Mark abschätzen; hieran bethei ligt sich Deutschland mit etwa 60 Millionen Mark, davon $^4/_5$ für Export Der Rest vertheilt sich auf England, Frankreich und die Schweiz. Di Alizarinproduktion hat annähernd die Höhe von täglich 50 Tonnen (10 Proc. Teig) erreicht. Der Hauptsitz der deutschen Fabrikation (22 Fabriken) ist die bayrische Rheinpfalz, die Umgebung von Frank- furt a. M., Elberfeld, Köln und Berlin.

---

1) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 1882 S. 28 u. 142.
2) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1882 S. 73.
3) Katalog der Nürnberger Ausstellung S. 92.

IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Thonindustrie, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

A. *Glasfabrikation.*

Die Glashüttentechnik der Vorfahren, speciell im 16. Jahrhundert, bespricht eingehend H. C. Benrath [1]). Das Verdienst, die erste Glashütte der baltischen Provinzen Russlands ins Leben gerufen zu haben, erwarb sich nach Russwurm [2]) der schwedische Feldherr Graf Jacob de la Gardie, der, nachdem er 1624 die vor dem Rigaischen Meerbusen gelegene, zu Ehstland gehörige, holzreiche Insel Dagden für 30,000 Riksdahler erblich erworben, hier auf den Waldreichthum seines Besitzes beruhende Industrien, so auch eine Glashütte schuf, für welch' letztere er aus Hessen Arbeiter bezog, und ihnen in der Nähe des Gutes Hohenholm, wo sich ein Lager weissen Sandes fand, einen verödeten Bauernhof, der noch heute den Namen „Hütti" führt, als Wohnstätte anwies.

Die Berechnung der Glassätze und die Natur des Glases bespricht G. Wagener [3]) in Takio. Jedes widerstandsfähige Glas soll im Wesentlichen das Silicat $Na_2O.6SiO_2$ bez. $NaO,6SiO_2$ oder ein noch saureres sein. Dieses Silicat kann Oxyde lösen, auch CaO und dieselben hinreichend schützen, wenn nicht zu viel davon vorhanden ist. Ein solches Alkalisilicat schmilzt erst bei hoher Temperatur, daher bildet sich ein Calciumsilicat und bleibt auch nach dem Erkalten noch bestehen. Dadurch wäre aber das Alkalisilicat etwas weniger sauer, d. h. weniger widerstandsfähig geworden. Gibt man daher noch einen Ueberschuss von Kieselsäure, so dass sich das Silicat $CaO.SiO_2$ bilden und in dem Alkalisilicate $Na_2O.6SiO_2$ lösen kann, so hat man den Fall der höchsten Widerstandsfähigkeit, weil hier Gelöstes und Lösendes beides diese Eigenschaft besitzen. Ein solches Glas ist aber das von Stas

1) Sprechsaal 1882 S. 192, 217, 241, 287.

2) Sprechsaal 1882 S. 277.

3) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 66 und 152; 244 S. 400.

(J. 1868. 371) angegebene, für seine Untersuchungen über die Atomgewichte, nachdem er gefunden hatte, dass alle anderen Gläser angegriffen wurden; dasselbe entspricht der Zusammensetzung: $CaO.1,7SiO_2 + Na_2O.6SiO_2$. Es ist sehr wohl möglich, dass ein Glas von der Zusammensetzung: $CaO.2SiO_2 + Na_2O.6SiO_2$ dünnflüssiger und leichter zu verarbeiten ist, weil $CaO.2SiO_2$ (Okenit) leichter schmelzbar ist als $CaO.SiO_2$ (Wollastonit). Ein vollkommen widerstandsfähiges Glas soll aus den Silicaten $CaO.SiO_2$ und $Na_2O.6SiO_2$ zusammengeschmolzen sein, also der Formel: $CaO.SiO_2 + x\,(Na_2O.6SiO_2)$ entsprechen. Je mehr Lösungsmittel, d. h. je mehr Alkalisilicat vorhanden ist, desto wichtiger ist es, dass es widerstandsfähig sei. Wenn weniger Alkali und mehr Kalk vorhanden, so ist es ganz den Umständen entsprechend, zu vermuthen, dass wegen des Zusammenschmelzens mit einer grossen Menge Calciumsilicat schon ein weniger saures Alkalisilicat, z. B. $Na_2O.5SiO_2$, ausreicht. Und in der That entsprechen die guten Gläser in der Weber'schen Tabelle (J. 1879. 530), welche weniger Alkali als Kalk enthalten, einer solchen Auffassung vollkommen. Demgemäss stellt Weber die beiden folgenden Formeln auf: Für $x < 1$ gilt der Satz: $CaO.SiO_2 + x\,(Na_2O.5SiO_2)$ und für $x > 1$ der Satz: $CaO.SiO_2 + x\,(Na_2O.6SiO_2)$. In beiden Fällen ist es gestattet, in dem Alkalisilicate einige Zehntel-äquivalente weniger SiO_2 zu nehmen. Aber keines der guten Gläser in der Tabelle (J. 1879. 537) geht bis auf $Na_2O.4,5SiO_2$ bezieh. $Na_2O.5,5SiO_2$ hinunter, Nr. 34 ausgenommen. Die Gläser von mittlerer Beschaffenheit enthalten zwischen 75 und 80, die schlechten weniger als 70 Proc. der berechneten Kieselsäure. Selbstverständlich lässt sich die Kieselsäure noch vermehren, so lange sie sich mit CaO oder Na_2O verbinden oder auch auflösen kann. Ein Beweis dafür sind die böhmischen Verbrennungsröhren (vgl. J. 1879. 542), welche der Zusammensetzung: $CaO.SiO_2 + 0,796(Na_2O.8SiO_2)$ oder $CaO.2SiO_2 + 0,796(Na_2O.6,7SiO_2)$ entsprechen. Endlich muss aber ein Punkt eintreten, wo sich Kieselsäure (oder weniger leicht auch ein Silicat) ausscheidet und das Glas entglast. Ist der Gehalt an $CaO.SiO_2$ gar zu gross, so wird das Glas vermuthlich trübe werden, weil dieses Silicat nicht klar verschmilzt; es muss aber in dem Alkalisilicat gelöst oder von diesem so reichlich durchtränkt sein, dass beim Zusammenschmelzen ein durchsichtiges Glas entsteht. Wenn Calciumsilicat mit einem nur wenig sauerem Alkalisilicat verschmolzen wird, so wird ihm SiO_2 entzogen und das CaO entglast die Mischung, wenn zu viel davon vorhanden. Für Bleigläser genügt wie bei den Kalkgläsern das Silicat $Na_2O.5SiO_2$ und es ist nur nöthig, dasselbe mit einem hinreichend widerstandsfähigen Bleisilicate, z. B. $PbO.2SiO_2$, zu verschmelzen. Die guten Bleigläser in Weber's Tabelle entsprechen sehr nahe der Zusammensetzung: $PbO.2SiO_2 + x(Na_2O.5SiO_2)$ und die beiden schlechten Nr. 48 und 49 der Formel: $PbO.1,4SiO_2 + x\,(Na_2O.5SiO_2)$. — Darnach ist Glas die vollständige und daher klar erstarrende Lösung irgend eines oder mehrerer feuerbeständigen Körper in einem Alkalisilicate. Soll das Glas widerstandsfähig sein, so

muss das Lösungsmittel selbst widerstandsfähig sein, d. h. ein stark saueres Alkalisilicat bilden, und entweder in genügender Menge vorhanden sein, um den gelösten Körper zu umhüllen und zu schützen, oder der letztere — und dies gibt das beste Glas — muss selbst widerstandsfähig sein. Dann kann er in dem Alkalisilicate gelöst oder auch, wie dies bei Silicaten der Fall ist, mit weniger Alkalisilicat zu einem klaren Glase verschmolzen sein. Die Löslichkeit von Substanzen ist sehr verschieden und hängt selbstverständlich auch von der Gegenwart anderer gelöster Substanzen ab. So kann z. B. SnO_2 die Ausscheidung von Gold begünstigen, weil es selbst schwer löslich ist; nöthig ist es aber nicht.

Es wurden nun verschiedene Gemenge in Tiegeln theils an der heissesten Stelle, theils an der wenigst heissen Stelle in einem Porzellanofen mit rückschlagender Flamme eingesetzt. Alkaligläser: An den beiden Stellen des Ofen wurden Gemenge aus Alkalicarbonaten und Kieselsäure eingesetzt, folgenden Silicaten entsprechend: $NaKO,5SiO_2$ — $NaKO,6SiO_2$ — $NaKO,7SiO_2$ und $NaKO,8SiO_2$. An der wenigst heissen Stelle war das 5fache Silicat klar geschmolzen, die anderen nicht. An der heissesten Stelle war das 6fache Silicat in 2 Fällen geschmolzen, in einem anderen nicht ganz. Das dem 7fachen Silicat entsprechende Gemenge war ganz weiss undurchsichtig und endlich das dem 8fachen entsprechende nur aufgetrieben. Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich nun annehmen, dass bei den folgenden Versuchen an der wenigst heissen Stelle wohl das 5fache Silicat, aber kein höheres gebildet wurde und die Temperatur der heissesten Stelle gerade noch für die Bildung und Schmelzung des 6fachen Silicates ganz oder wenigstens sehr nahe ausreichte. Um die Widerstandsfähigkeit zu prüfen, wurden nach Weber's Methode gleichzeitig ein Stück $NaKO,4SiO_2$ und ein Stück $NaKO,6SiO_2$ 3 Tage lang unter einer Glasglocke den Dämpfen von rauchender Salzsäure ausgesetzt. Das erstere war stark beschlagen, das zweite zeigte keine sichtbare Veränderung. Bleigläser: Zwei Gemenge, entsprechend den Formeln: $PbO,2SiO_2$ und $PbO,2SiO_2 + \frac{1}{2}(NaKO,5SiO_2)$, das erstere auf 4 Tiegel vertheilt, wurden an die wenigst heisse Stelle, zugleich mit $NaKO,5SiO_2$ eingesetzt. Alle 4 Tiegel mit $PbO,2SiO_2$ hatten das gleiche Aussehen. Das Gemenge war geschmolzen und trübe an der Oberfläche. Beim Zerschlagen der Tiegel ergab sich, dass diese Trübe nach dem Innern zu schnell in ein ganz klares gelbliches Glas überging. Vermuthlich hatte es sich nach unten zu an Blei angereichert und war deshalb die Oberfläche, als zu arm an Blei, trübe geblieben. Indess ist das Resultat wohl ausreichend zu der Annahme, dass die Temperaturen, wo sich $PbO,2SiO_2$ und $NaKO,5SiO_2$ bilden, sehr nahe bei einander liegen. Bei noch höherer Temperatur verdampft das Bleioxyd und deshalb lassen sich keine Gläser mit dem 2fachen Blei- und dem 6fachen Alkalisilicate erzeugen. Da nun aber $PbO,2SiO_2$ und $NaKO,5SiO_2$ beides klare und unentglasbare Gläser sind und bei derselben Temperatur entstehen, so lassen sie sich überhaupt in jedem beliebigen Verhältnisse mit einander mischen und ist mit

ihrer Mischung zugleich das Maximum der Widerstandsfähigkeit für Bleigläser erreicht. Die allgemeine Formel der Bleigläser ist also:

$$PbO,2SiO_2 + x\,(Na_2[K_2]O,5SiO_2) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Dieser Formel entsprechen nun thatsächlich viele der rühmlichst bekannten Bleigläser. Kalk-Alkaligläser: An beiden Stellen des Ofens wurden Gemenge von Kalkspath und Kieselsäure, entsprechend den Silicaten: CaO,SiO_2, $CaO,2SiO_2$ und $CaO,3SiO_2$ eingesetzt. An der heissesten Stelle war das erste stäubig geblieben, die beiden anderen waren etwas fester geworden. In einem kleinen Gebläseofen unter möglichst gleichmässigen Bedingungen behandelt, kam das $CaO,2SiO_2$ vollständig zum Fluss und erstarrte zu einem weissen Email; die beiden anderen Gemenge waren nur erweicht. Daraus lässt sich wohl schliessen, dass in den Glasöfen die Bildung der Calciumsilicate nicht direkt geschieht, sondern, wie dies O. Schott (vgl. J. 1875. 659) annimmt, indem sich Kieselsäure und Calciumcarbonat oder Oxyd in dem Alkalisilicate lösen, mit einander verbinden und zu Glas verschmelzen, worauf dann neue Mengen gelöst werden, was aber dann schliesslich eine Grenze haben muss. An der Stelle des Ofens, wo das $NaKO,5SiO_2$, aber nicht das $NaKO,6SiO_2$, geschmolzen war, zeigten sich von den beiden Gemengen: $CaO.SiO_2 + NaKO,SiO_2$ und $CaO,2SiO_2 + NaKO,5SiO_2$, das erstere ganz klar geschmolzen, das andere etwas blasig und nicht ganz geläutert. An der heissen Stelle waren beide völlig klar und ohne Entglasung. Die beiden Gemenge: $CaO,SiO_2 + {}^1/_2\,(NaKO,5SiO_2)$ und $CaO,2SiO_2 + {}^1/_2\,(NaKO,5SiO_2)$, in dieselbe Kapsel eingesetzt wie die obigen, waren an der weniger heissen Stelle nicht ganz geschmolzen. In der höheren Temperatur dagegen, an der heissesten Stelle des Ofens, waren beide Gläser völlig geschmolzen; aber das erstere zeigte Entglasung. In dem zweiten, mit mehr SiO_2, waren weissliche kugelförmige Absonderungen zu bemerken, vermuthlich ähnlich den von M. Gröger (J. 1881. 468) beobachteten. Das eine dieser Gläser könnte als eine Lösung von 100 Th. CaO,SiO_2 in 163 Th. $NaKO,5SiO_2$ und das andere als eine Lösung von 100 Th. $CaO,2SiO_2$ in nur 107 Th. $NaKO,5SiO_2$ aufgefasst werden. Wäre die Gruppirung der Bestandtheile dieselbe geblieben, wie die Formel besagt, so würde daraus folgen, dass $CaO,2SiO_2$ leichter in $NaKO,5SiO_2$ löslich ist als CaO,SiO_2, was auch seiner ganzen Natur entsprechen würde. Aus allem diesen geht hervor, dass man nach den Formeln: $CaO,SiO_2 + x\,(NaKO,5SiO_2)$ oder noch besser $CaO,2SiO_2 + x\,(NaKO,5SiO_2)$ klare Gläser enthält bei Temperaturen, welche nicht viel höher sind als die, wobei sich $NaKO,5SiO_2$ bildet, oder welche doch keinenfalls die Temperatur der heissesten böhmischen Glasöfen zu erreichen brauchen. Selbstverständlich sind auch Gemenge beider Gläser noch klar und lässt sich die allgemeine Formel daher schreiben:

$$CaO,\ 1\ \text{bis}\ 2\ SiO_2 + x\,(Na_2[K_2]O,5SiO_2). \quad . \quad . \quad (2)$$

Der Entglasung und richtigen Schmelzung wegen sollte man aber nicht weniger als $^1/_2\ Na_2O$ auf 1 CaO nehmen; auf der anderen Seite ist es nach Weber's Untersuchungen nicht angemessen, wenn es sich um

höchste Widerstandsfähigkeit handelt, viel über 1 Na_2O auf 1 CaO hinauszugehen. Mischungen, welche den Formeln: $CaO,SiO_2 + \frac{1}{3} (Na_2O,5SiO_2)$ und $CaO,2SiO_2 + \frac{1}{3} (Na_2O,5SiO_2)$ entsprechen, waren selbst an der heissesten Stelle des Ofens nicht klar, sondern milchig oder blasig.

Es wurden nun Gemenge nach den Formeln: $CaO,2SiO_2 + \frac{1}{2}$ bezieh. $\frac{3}{4}$ oder $\frac{1}{1}$ $(NaKO,6SiO_2)$ eingesetzt. Da sie aber im Porzellanofen nicht ganz durchgeschmolzen waren, so geschah dies in einem gewöhnlichen Windofen und liess man dieselben langsam erkalten. Alle waren klar, jedoch schien es, als ob das erstere der Gemenge ein wenig entglast war. Für heissgehende Glasöfen würde also das Gemenge der Formel:

$$CaO,2SiO_2 + x\ (Na_2[K_2]O,6SiO_2) \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

entsprechen, wobei vielleicht x nicht unter 0,6 bis 0,7 betragen darf, wegen der Entglasung. Nach Weber's Untersuchungen sind diese Gläser selbst dann noch widerstandsfähig, wenn $2Na_2O$ auf 1CaO kommen; dies müsste nach dem Versuche mit $NaKO,6SiO_2$ auch dann der Fall sein, wenn die Menge der Alkalien noch vermehrt würde. Der in der Formel (3) ausgedrückte Kieselsäuregehalt ist wohl das Maximum, welches in der Praxis erreicht wird, oder erreicht zu werden braucht, ohne die Widerstandsfähigkeit des Glases zu beeinträchtigen. Bei ziemlich rascher Abkühlung bleibt aber auch ein Glas von der Zusammensetzung: $CaO,3SiO_2 + NaKO,6SiO_2$ oder $CaO,2SiO_2 + NaKO,7SiO_2$ noch völlig klar. Bei Temperaturen, welche derjenigen nahe liegen, wo ein Gemenge von $1CaCO_3$ und $2SiO_2$ zum Schmelzen kommt, können noch Gläser geschmolzen werden und bleiben beim Erkalten in dem aus dem Feuer genommenen bedeckten Tiegel noch klar, welche noch mehr CaO enthalten als die von Schott (J. 1875. 668) dargestellten entglasten Gemenge Nr. 1, z. B. ein Gemenge von 27 Proc. Calciumoxyd, 7,5 Proc. Natron und 65,5 Proc. Kieselsäure. Die Ursache der Entglasung der Schott'schen Gläser ist also nicht die grosse Menge Kalk, sondern das übermässige Verhältniss der Basen zur Kieselsäure. Das CaO ist wahrscheinlich als solches gelöst, selbst wenn das Glas klar ist, wie das Schott'sche Glas Nr. 7, der Formel $CaO,2Na_2O,4SiO_2$ entsprechend. Diesem Glase werden im fein gepulverten Zustande schon durch kalte Essigsäure beträchtliche Mengen Kalk entzogen und 2maliges Abdampfen mit Essigsäure auf dem Wasserbade genügte, um die Kieselsäure vollständig abzuscheiden. Selbst in gröberen Stücken wird es von Essigsäure sehr leicht zersetzt. Barytgläser: Drei Gemenge aus Baryumcarbonat und Kieselsäure, entsprechend den Silicaten: BaO,SiO_2, $BaO,2SiO_2$ und $BaO,3SiO_2$, im Porzellanofen eingesetzt, waren sämmtlich erweicht gewesen; namentlich waren die beiden letzteren an den Wänden des Tiegels vollständig geschmolzen. Bei höherer Temperatur, in einem kleinen Gebläseofen, schmolz das Gemenge BaO,SiO_2 zu einem unansehnlichen Email, das Gemisch $BaO,2SiO_2$ zu einem klaren Glase, das auch gleich erstarrte, und das Gemisch $BaO,3SiO_2$ zu einem klaren

Glase, welches aber nach dem Erstarren ein wenig trübe aussah. Es geht hieraus hervor, dass $BaO,2SiO_2$ für die Glasbereitung das günstigste Gemisch, weit leichter schmelzbar als $CaO,2SiO_2$ ist und sich daher leicht mit dem 5 oder 6fachen Alkalisilicate verschmelzen lässt. Hier gilt also die allgemeine Formel:

$$BaO,2SiO_2 + x\,(Na_2[K_2]O,\ 5\ \text{bis}\ 6\ SiO_2). \quad . \quad . \quad (4)$$

In den Porzellanofen waren folgende Mischungen eingesetzt:

$BaO,SiO_2 + \frac{1}{2}(NaKO,5SiO_2)$ und $BaO,2SiO_2 + \frac{1}{2}(NaKO,5SiO_2)$,
$BaO,SiO_2 + \frac{1}{2}(NaKO,6SiO_2)$ und $BaO,2SiO_2 + \frac{1}{2}(NaKO,6SiO_2)$.

Alle waren an der heissesten Stelle zu farblosen schönen Gläsern verschmolzen, welche aber alle einige weissliche kugelförmige Wölkchen enthielten. Auch scheinen diese Gläser sehr spröde; denn trotz der langsamen Abkühlung waren sie mehr gerissen als die Blei- oder Kalkgläser. Im Gebläseofen schmilzt ein Gemenge von der Formel: $BaO,2SiO_2 + CaO,2SiO_2$ zu einem klaren Glase und erstarrt auch klar (vgl. J. 1872. 395).

Flaschengläser: Eine leichte Berechnung zeigt, dass die in Benrath (Glasfabrikation S. 230) aufgeführten Flaschengläser in ihrer Zusammensetzung der hier entwickelten Theorie insofern entsprechen, als sie genug Kieselsäure enthalten, um alle Oxyde mindestens in die einfachen Silicate, die Alkalien aber in das 5 oder 6fache und die Thonerde in das 3fache Silicat zu verwandeln. Die beiden „angeblich preiswürdigen", von Warrington und Maumené untersuchten Gläser würden zu wenig Kieselsäure enthalten. Ebenso entsprechen der Theorie die beiden a. a. O. S. 28 angeführten, viel Thonerde enthaltenden böhmischen Gläser. Es ist nun sehr leicht, für irgend welche natürlichen Silicate zu berechnen, auf welche Weise sie zur Glasfabrikation verwendet werden können, und zwar ohne irgend ein anderes Glas zum Vorbilde zu nehmen. Die nachfolgenden Beispiele werden dies erläutern. Ein japanesischer Tuffsand, von Nakasawa analysirt, enthielt folgende Bestandtheile:

SiO_2	71,28	1,188 Aeq.
Al_2O_3 (Fe_2O_3)	14,46	0,142
CaO	2,60	0,046
MgO	0,48	0,012
K_2O	1,98	0,021
Na_2O	3,66	0,059
Verlust	5,42	

Um die Thonerde in das 3fache Silicat, die Erden in die einfachen und die Alkalien in die 5fachen Silicate zu verwandeln, würden 0,884 SiO_2 erforderlich sein. In 100 Th. ist also ein Ueberschuss von 0,30 SiO_2 vorhanden, zu dessen Sättigung 0,30 $CaCO_3$ erforderlich. Der Versuch ergab in der That, dass sich aus 100 Th. Sand und 30 Th. Kalkstein ein schönes Flaschenglas erschmelzen liess. Nimmt man die 2fachen Erd- und die 6fachen Alkali-Silicate, so ist ein Ueberschuss von 0,17 SiO_2 vorhanden, zu dessen Sättigung 0,085 $CaCO_3$ nöthig waren. Der Versuch ergab allerdings noch ein klares, aber sehr zähes Glas und würde

die Praxis der erstere Versuch maassgebend sein. Ein grauer, mit
d gemischter Thon, von Uyeda untersucht, ergab folgendes:

SiO_2	81,86	1,3643 Aeq.
Al_2O_3	9,41	0,0915
CaO	0,54	0,0096
Fe_2O_3	1,44	0,0090
MgO	0,99	0,0247
K_2O	1,80	0,0191
Na_2O	0,38	0,0061
Verlust	3,26	
	99,68	

hnet man wieder wie vorhin, aber mit 6fachen Alkalisilicaten, so er-
sich ein Ueberschuss von 0,8863 SiO_2, zu dessen Sättigung 0,88 $CaCO_3$
rderlich; und in der That gab ein Gemisch von 100 Th. Thon mit
Th. $CaCO_3$ ein vollkommen klares Glas. Bei Annahme der 2fachen
silicate ergibt sich ein Ueberschuss von 0,83 SiO_2, zu dessen Sättigung
liesem Falle 0,42 $CaCO_3$ erforderlich. Auch diese Mischung ergab
klares Glas. Das von M. Gröger (J. 1881. 468) untersuchte
schenglas müsste der hier erörterten Theorie gemäss auf 100 Th. des
ses mindestens 0,333 SiO_2, d. h. 20 Th. Kieselerde mehr enthalten,
ein gutes Glas zu sein. Darnach muss ein gutes Glasgemenge so
Kieselsäure enthalten, dass sich das 5 bis 6fache Alkalisilicat und
einfachen oder noch besser die zweifachen Silicate der anderen Oxyde
en können; für die Thonerde wäre aber wohl immer das 3fache
cat anzunehmen, welches in der Weissglühhitze erweicht. Dabei
s eine genügende Menge amorpher Silicate vorhanden sein, um gegen
glasung zu sichern. Aller Wahrscheinlichkeit nach lässt sich diese
fassung der Glasgemenge auch auf farbige Gläser übertragen und ist
vohl anzunehmen, dass in den hier aufgestellten Formeln sich für
), BaO, PbO auch die Oxyde von Schwermetallen einführen lassen.
rüber wären noch Versuche anzustellen. Bei Gläsern, welche als
sse u. dgl. gebraucht werden, oder überhaupt sehr schmelzbar sein
sen, wären vielleicht andere Alkalisilicate als das 5 oder 6fache
unehmen.

Einwirkung von Schwefel auf Glas. W. Seleznew[1])
erspricht der Angabe von Ebell (J. 1877. 488), dass Schwefel als
icator für die Alkalität eines Glases dienen könne. Als er zu ge-
nolzenem Glase mit 1,5 bis 3 Th. Kieselsäure auf 1 Th. Alkali
wefel gab, während die geschmolzene Masse mittels eines Löffels aus
rfestem Thone scharf durchgerührt wurde, so zeigte es sich, dass in
nach dem Verbrennen des überschüssigen Schwefels herausge-
nmenen Proben keine scharfe Grenze in der Färbung beobachtet
den konnte. Wird das lösliche Glas zuerst mit dem Schwefel ge-
gt und dann geschmolzen, so entsteht immer eine Färbung, einerlei

1) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1882 S. 124; Berichte der
schen chem. Gesellschaft 1882 S. 1191.

ob alkalisches oder saures Glas angewandt wird, nur ist auch hier wieder, ebenso wie bei den zuerst angeführten Versuchen, die Farbe desto intensiver, je mehr das Glas Alkali enthält, selbstverständlich immer gleiche Schwefelmengen vorausgesetzt. Nimmt man dagegen sehr viel Schwefel, so erhält man immer ein schwarzes Glas. Bei fortgesetztem Schmelzen im offenen Tiegel brennt die schwarze Färbung allmählich aus. Zur Entscheidung der Frage, ob die durch Schwefel entstehende Färbung wirklich durch Bildung eines Schwefelalkalis bedingt wird, erhielt Verfasser verschiedene Sorten löslichen Glases tagelang (bis zu einer Woche) im Schmelzen. Die angewandten Gläser enthielten auf 1 Th. Alkali 1,5 bis 3,5 Kieselsäure und wurden mit 15 bis 25 Proc. Schwefel gemengt. Die täglich herausgenommenen Proben wurden zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Je dunkler und matter die Proben waren, desto mehr Schwefel wurde hierbei ausgeschieden und desto grösser war die Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die durchsichtigeren Proben gaben weniger Schwefelwasserstoff und gar keinen Schwefel, woraus Verfasser schliesst, dass die Färbung durch alkalische Polysulfide bedingt wird. Mittels Schwefel ganz schwarz gefärbtes Glas enthält Schwefeleisen und nicht, wie Péligot annimmt, eine schwarze, allotropische Form des Schwefels. Weiterhin wurden die Versuche von Ebell wiederholt, in welchen Natronglas verschiedener Zusammensetzung in Wasser gelöst und mit Schwefelblumen gekocht wurde. Auch hier erwies es sich, dass alle untersuchten Gläser beim Kochen gelb wurden, mit essigsaurem Blei schwarze Niederschläge gaben und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelten. Dass die Farbe des Niederschlages öfters bedeutend heller ist, wird durch das gleichzeitige Ausscheiden von Kieselerde mit dem Schwefelblei bedingt. Werden gepulverte Kali- und Natronsilicate von der Zusammensetzung 3 und 6 Th. Kieselsäure auf 1 Alkali in zugeschmolzenen Röhren ungefähr 2 Tage lang bei etwa 500° mit 1 Aeq. Schwefel und auch mehr erhitzt, so erfolgt eine fast vollständige Zersetzung, denn beim Auslaugen des Inhalts der Röhren bleibt ein 98 bis 99 Proc. SiO_2 enthaltender Rückstand zurück. Aus echten Gläsern von der Zusammensetzung $6SiO_2.CaO.Na_2O$; $6SiO_2.CaO.K_2O$ und $6SiO_2.PbO.K_2O$ konnten, nach einer gleichen Behandlung, aber mit ihrem halben Gewicht an Schwefel, durch Wasser 13,5 Proc. K_2O, 15 Proc. Na_2O und 21,5 Proc. K_2O ausgelaugt werden.

Der Schmelzraum des in Fig. 134 bis 136 dargestellten Glasschmelz- und Abstichofens *A* von F. Lürmann in Osnabrück (D. R. P. Nr. 19,028) besteht ganz aus gekühlten Platten *b* mit eingegossenen Röhren, durch welche man Wasser hindurchleitet (vgl. J. 1881. 461). Das Generatorgas tritt durch Kanäle *G*, *g* und *e* ein, die Luft durch *o*, die Verbrennungsgase entweichen durch Kanäle *n*. Reinigungsöffnungen *f* und Arbeitsöffnungen *k* vervollständigen den Ofen, welcher, getragen durch auf den mit Gussplatten *d* abgedeckten Mauerpfeilern ruhenden T-Eisen *B*, so hoch über der Hüttensohle *x* angeordnet ist, dass ein Gusstisch unter *B* herlaufen oder die zu füllende Form darunter

z finden kann. In den Seitenwänden befinden sich Schlitze c, in hen die leicht auswechselbaren Glasabstichformen a (Fig. 137) be-

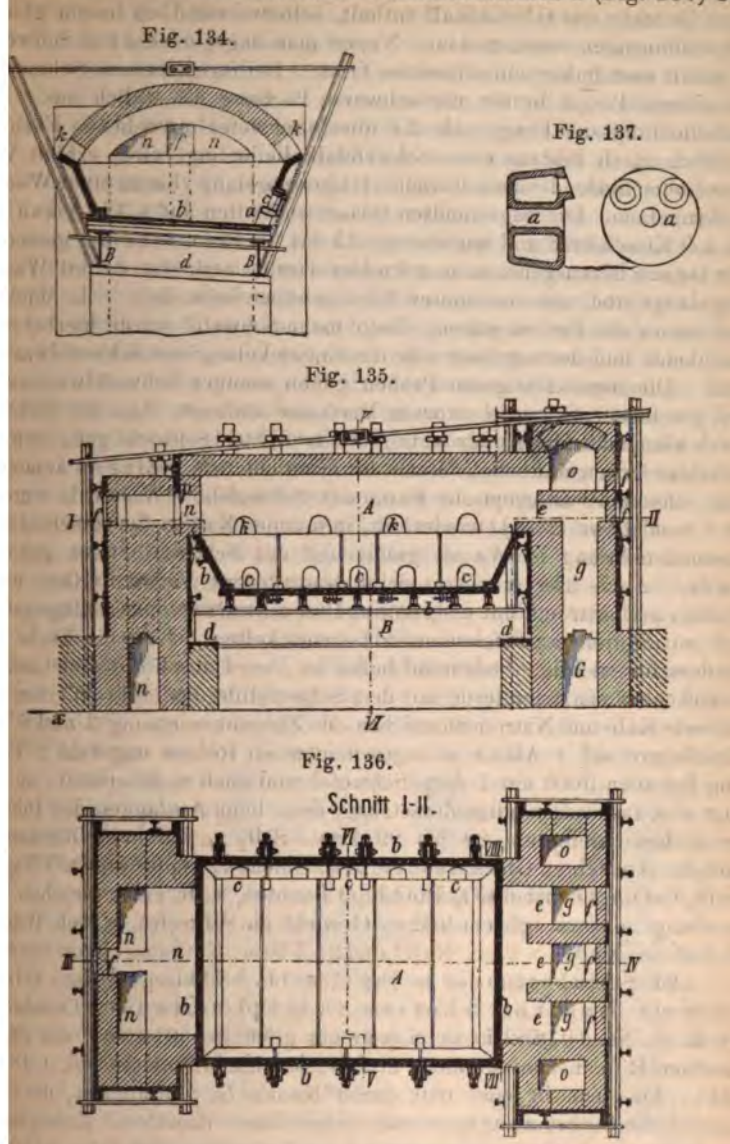


Fig. 134.

Fig. 137.

Fig. 135.

Fig. 136.

gt werden können. Diese Formen können leicht höher oder tiefer tzt und mit einer metallenen Stange geschlossen werden, sichern die Reinheit des Gusses. Die Abstichform kann wie die anderen

Ofentheile mit Wasser gekühlt werden und aus Gusseisen mit eingegossenen schmiedeisernen Röhren oder aus hohlem Bronze- oder Kupferguss bestehen. Der Schmelzraum hat je nach Bedarf eine oder mehrere Abstichformen, um den Abfluss beliebig kleiner oder grosser Mengen Glas in kurzer Frist in den ganz getrennt und niedriger liegenden Verarbeitungsraum oder für verschiedene zu giessende Gegenstände, als Scheiben, Eisenbahnschwellen, Wellenlager u. dgl., auf Gusstische oder in Formen zu gestatten und vollständig sicher zu stellen. Der Herd, der Boden oder die Sohle des Schmelzraumes kann nach den Abstichöffnungen zu geneigt sein, so dass man das geschmolzene Glas durch dieselben vollständig ablaufen lassen kann. Wenn man Glas von anderer Farbe schmelzen will, kann man den Herd nach dem Abstich des bis dahin verarbeiteten Glases zunächst abschmelzen und dann auch das nachgeschmolzene Glas der vorher verarbeiteten Farbe abstechen. Das bei der Inbetriebsetzung des Ofens zuerst auf dem Boden eingeschmolzene und in gewisser Dicke festwerdende Glas ist zweckmässig weiss. Bei Spiegelglasöfen kann man den Schmelzraum mit mehreren Abstichformen versehen und so hoch anbringen, dass man den Gusstisch unter den Abstichen herfahren kann. Wenn der Guss einer Scheibe beendet, kann man die metallene Abstichform mit stumpfen, eisernen, den Oeffnungen der Abstichformen angepassten Stangen stopfen, fährt den Gusstisch vor einen Kühlofen, schiebt die Scheibe hinein, fährt den Gusstisch wieder unter die Abstiche, schlägt die stumpfe Stange weiter in das flüssige Glas, zieht oder schlägt die mit Kopf versehene Stange rasch zurück und giesst mit dem ausfliessenden Glase eine andere Scheibe. Lürmann hält es für wichtig, wenn in Schmelzöfen über den zu schmelzenden oder schon geschmolzenen Stoffen ein mit „stagnirender Wärme" gefüllter Raum vorhanden ist, aus welchem diese Wärme auf die betreffenden Stoffe zurückgestrahlt wird. Zu diesem Zweck ist an der Fuchsseite das Gewölbe tiefer gesetzt und durch das mit Wasser gefüllte Bogenstück *p* vor Abschmelzen geschützt. Zur Beschickung empfieht Lürmann von oben durch das Gewölbe geführte Trichter, welche bis auf oder in das flüssige Glas reichen und mit dem Glassatze gefüllt sind; hierdurch soll das die Ofentheile zerstörende Verstauben der eingesetzten Glasmasse vermieden, gleichzeitig aber auch ein Vorwärmen derselben erreicht werden.

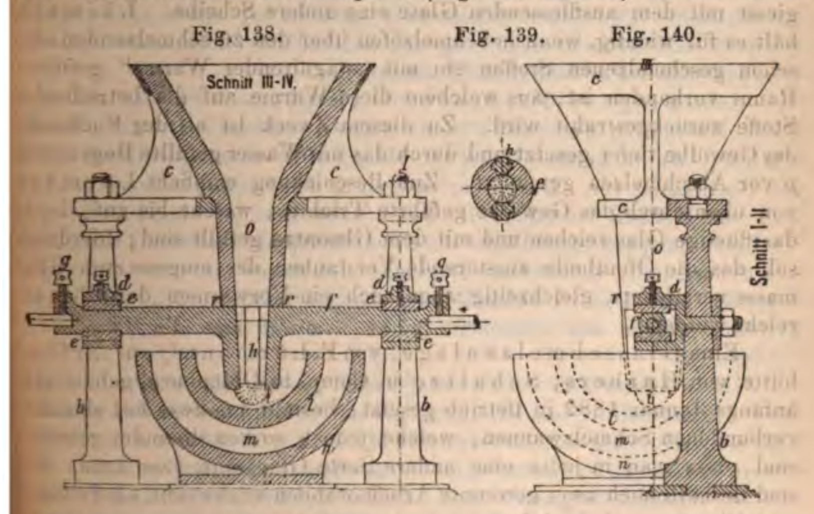
Eine Glasschmelzanlage, von F. Lürmann[1]) auf der Glashütte von Harbers, Schultze u. Comp. in Oldenburg gebaut und anfangs Januar 1882 in Betrieb gesetzt, besteht aus zwei mit einander verbundenen Schmelzwannen, welche jedoch so von einander getrennt sind, dass man in jeder eine andere Sorte Glas schmelzen kann. Es sind deshalb auch zwei getrennte Arbeitswannen vorhanden, das Produkt sind Flaschen. Jede Arbeitswanne hat 6 Arbeitsstellen, zusammen sind deren 12 für 18 Glasmacher für 12stündige Schicht mit 10 Arbeits-

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 167.

stunden vorhanden. Es wird Tag und Nacht gearbeitet und genügen die jetzt vorhandenen Arbeitsöfen also für 36 Glasmacher in 24 Stunden. Man soll jedoch in den vorhandenen Schmelzwannen viel mehr Glas in 24 Stunden blank schmelzen können, als diese 36 Glasmacher verarbeiten, und deshalb beabsichtigen, noch mehr Arbeitsstellen zu schaffen. Der Abstich des Glases aus der Schmelzwanne in die Arbeitswanne macht gar keine Schwierigkeiten. Die Schwimmer oder Kränze in den Arbeitswannen können viele Monate halten, weil sie gar nicht mit Glasgalle in Berührung kommen. Nach dem Abstich wird sofort wieder neues Gemenge eingelegt, welches innerhalb 11 bis 12 Stunden blank geschmolzen werden kann. Die Gase werden durch Gröbe-Lürmann-Generatoren [1]) erzeugt. Eine dortige ältere Hafenofenanlage mit denselben Generatoren, ebenfalls von Lürmann erbaut, ist kürzlich von diesem auch in eine Wannenofenanlage umgeändert. Aus dieser, welche 12 Arbeitsstellen für zusammen 24 Glasmacher hat, wird in demselben Raum geschmolzen, aus welchem gearbeitet wird. Die Schmelze dauert in dieser Wanne 15 bis 16 Stunden; die Arbeit 8 bis 9 Stunden. Der Kohlenverbrauch beträgt 4600 Kilogrm. in 24 Stunden. Es wird an Kohlen eine Mischung von 6 Th. Grussflammenkohlen aus Westfalen mit 1 Th. Piesberger Anthracit-Grusskohlen gebraucht. Es sind dies die zu erlangenden geringwerthigsten Kohlen dortiger Gegend.

Das Schmelzen von Glas geschieht nach S. Reich u. Comp. in Berlin (*D. R. P. Nr. 17 736) am besten mittels Elektricität. Die schmiedeisernen Klemmlager *d* (Fig. 138 bis 140) an den beiden

Fig. 138. Fig. 139. Fig. 140.



Säulen *b* tragen mit 4 Isolirklötzchen *e* aus Hartgummi die beiden aus Gussstahl hergestellten und galvanisch verplatinirten Elektricitätspole *f*,

1) Dingl. polyt. Journ. 240 S. *196.

in denen die kupfernen Leitungsstangen von der Dynamomaschine mittels Contactschrauben *g* befestigt sind. Die beiden Stücke *f* sind durch die in die Nuthen fest eingepassten Chamottekeile *h* von einander isolirt und tragen das aus Platinblech hergestellte halbkugelförmige, mit feinen Löchern versehene Sieb *i*. Der Zwischenraum *m* zwischen dem gusseisernen Kessel *n* und dem aus Chamotte oder Graphit hergestellten kleineren Arbeitstiegel *l* ist mit einem Gemenge von gleichen Theilen Holzasche und Asbest ausgestampft. Das obere Ringstück *c* trägt den Fülltrichter *o* aus unglasirtem Porzellan, dessen Rohrverlängerung bei *r* genau auf die Polstücke aufgeschliffen ist. Der Arbeitstiegel *l* wird stark vorgewärmt eingelegt, mit fein gepulvertem, aus dem folgenden Satz hergestelltem Glas etwa halb gefüllt, der Fülltrichter *o* aber mit demselben Glaspulver bis zu der Erweiterung der Röhre. Dann wird der Glassatz aus 100 Kilogrm. Sand, 40 Kilogrm. Soda, 16 Kilogrm. Kalk, 8 Kilogrm. Mennige, 600 Grm. Arsen und 280 Grm. Braunstein in den Trichter eingetragen und die Dynamomaschine in Gang gesetzt. Geeignet hierfür dürfte die Siemens'sche Maschine Modell D_2 für gleichgerichtete Ströme sein. Das durch das glühende Platinsieb geschmolzene Glas sammelt sich im Arbeitstiegel und wird diesem zur Ausarbeitung entnommen; doch muss das Platinsieb stets bedeckt gehalten werden. Durch dieses Verfahren soll ermöglicht sein, ohne grössere Schmelzöfen ein ununterbrochenes Arbeiten der Glasmacher zu erzielen und dieselben unabhängig von den bis jetzt gebräuchlichen Schmelzöfen, in denen grössere Massen Glas geschmolzen werden mussten, zu erhalten. Für jeden Glasartikel entsteht so eine selbstständige Schmelz- und Arbeitsvorrichtung, mit welcher der Glasmacher sich sein Glasgemenge selbst schmilzt und ausarbeitet.

Zum Biegen, Färben und Ausglühen von Glas und zum Brennen feiner Thonwaaren schlagen D. und W. H. Thompson in Leeds (*D. R. P. Nr. 19 005) einen gewölbten Ofen mit Gasheizung vor. Durch Oeffnungen in den Seitenwänden desselben sind mit Hähnen versehene Bunsen'sche Brenner eingeführt. Die Verbrennungsgase entweichen durch mit Klappen versehene Kanäle in den Schornstein, welcher zur Regelung des Zuges mit Seitenöffnungen versehen ist. Die zu behandelnden Gegenstände werden auf Wagen gestellt, welche auf Schienen laufen, worauf man die Thür dicht schliesst [1]).

Da in letzter Zeit die Nachfrage nach grossen Glasscheiben stärker wird, die Herstellung und Erhaltung grosser gebrannter Strecksteine aber sehr schwierig ist, so empfiehlt Moritz [2]) dieselben aus Gusseisen herzustellen, indem man einen offenen flachen Kasten von 18 Millim. Wandstärke giessen lässt, dessen Kehrseite abgehobelt und mit Sand und Wasser abgeschliffen wird. Der inwendige hohle Raum wird

---

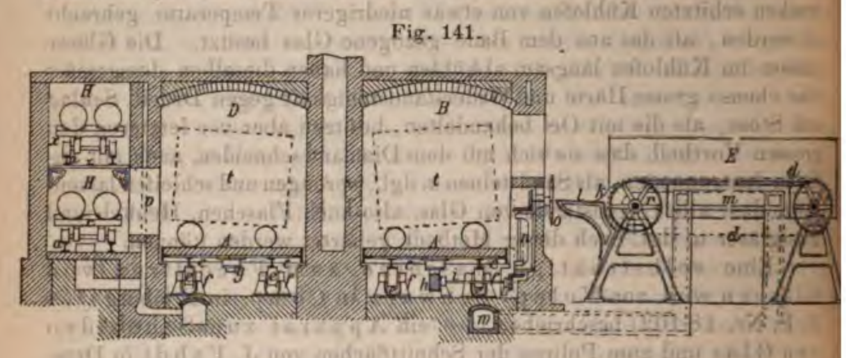
1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. *464.
2) Sprechsaal 1882 S. 385 und 397.

honplatte und Mörtel ausgefüllt, und zwar lassen sich hierzu alte
chene Strecksteine verwenden. Das Strecken auf gusseisernen
en, welche nicht auf schlecht leitender Unterlage aufliegen, gelingt
Die genannten Streckplatten dagegen verziehen sich im Feuer
und können, wenn sie vernünftig behandelt werden, viele Jahre
ten; man hat nur nöthig, sie von Zeit zu Zeit herauszunehmen
it Wasser und Sand abzuschleifen. Die Platten werden ausserdem
den Gebrauch mit der Zeit immer besser, da sie durch das Aus-
weicher und zum Strecken daher geeigneter werden. Selbst bei
ganz glatter Fläche hat eine auf Gusseisen gestreckte Scheibe einen
höneren Glanz als eine auf dem glattesten Thonstein gestreckte;
ist jedoch streng zu sehen, dass der Stein vor dem Auflegen des
lers sauber abgeputzt wird, weil sonst der kleinste aufliegende
stand sich in der Scheibe stark kenntlich macht und zwar wegen
heren Glanzes dieses Glases viel stärker, als wenn es auf einem
stein gestreckt wird. Vielleicht dürfte es sich empfehlen, die Platte
nickeln. — Um ferner Scheibenglas direkt durch Pressen
chen zwei gusseisernen Platten herzustellen, wird vor-
lagen auf dem einen gusseisernen, im Streckofen liegenden Streck-
e durch ein starkes Gelenk einen zweiten zu befestigen, welcher sich
und zuklappen lässt; auf den unteren Stein wird ein Rahmen gelegt,
Dicke und Grösse des zu erzeugenden Glases entsprechend und das
nze im Vorderofen gehörig erhitzt. Hierauf wird mittels eines kupfernen
fels so viel geschmolzenes Glas aus dem Hafen aufgenommen, als zur
rstellung einer solchen Glasscheibe nöthig ist, und auf den Streckstein
gegossen, der obere Stein heruntergelassen, der, durch seine Eigen-
hwere oder noch durch besondere Pressvorrichtung unterstützt, das
las zu einer Scheibe presst. Die fertige Scheibe wird jetzt mit den
trecksteinen mittels des Wagens in den Kühlraum gestossen, wo sie
ach dem Erstarren auf das Register gelegt und wie gewöhnliches Tafel-
las abgekühlt wird.

Der Glaskühlofen von Ch. A. W. Schön in Hamburg (D. R. P.
Nr. 19207) bildet im Inneren nur einen kreisförmigen Raum, welcher durch
Schieber in zwei oder mehr Abtheilungen *B* und *D* (Fig. 141 S. 596)
getheilt werden kann. Die Sohle des Kühlofens bildet eine Drehscheibe
A, unter welcher Eisenschienen *c* so angebracht sind, dass an denselben
in Doppellagern *f* ruhende Rollen *e* gleiten können; ebenso befindet
sich auf der unteren Seite ein Zahnkranz *g*, in welchen das an der Welle *i*
befestigte Stirnrad *h* eingreift. Diese wird durch die senkrecht stehende
Welle *n* in Bewegung gesetzt, welche schliesslich durch das Handrad *o*
gedreht wird. Diese Bewegungsvorrichtung schliesst sich an den durch
ie Kanäle *w* erwärmten Raum *B* an, in welchem die fertigen, aber noch
issen Glaswaaren in auf Rädern stehende Kästen *t* gepackt werden.
t ein Kasten gefüllt, so wird die Scheibe mittels des Rades *o* gedreht,
Schieber hochgezogen und der gefüllte Wagen mit der Scheibe so
it gedreht, bis er hinter den nächsten Schieber gelangt, welcher dann

wieder herabgelassen wird, worauf man einen neuen Wagen füllt. Auf diese Weise gehen die Wagen durch den ganzen Ofen, bis sie vor eine Oeffnung gelangen, wo sie als abgekühlt ausgeladen werden. Die Heizung des Ofens geschieht mittels Generatorgas, welches durch Kanäle *w* zugeführt wird. Die Beförderung der heissen Glaswaaren nach dem Kühlofen geschieht mittels Band oder Kette ohne Ende *d*, welches um

Fig. 141.



2 Scheiben *r* in der überdeckten Rinne *E* läuft. Zur Erwärmung der Rinne lässt man durch Kanal *m* die zur Heizung des Kühlofens bestimmten heissen Generatorgase gehen. Von dem bewegten Bande rollen die heissen Glasgegenstände über ein Blech *k* auf einen mit Sand bestreuten Tisch *l*, um in die Kästen oder Wagen gepackt zu werden. Bei der Herstellung von Tafelglas werden die Strecköfen um den Kühlofen herumgelegt. Jeder Streckofen ist in den Arbeitsraum und die Heizkammer *H* getheilt. Letztere enthält zwei über einander liegende Schienengeleise *a*, von denen das obere auf Querschienen *z* befestigt ist. Die auf den Schienen rollenden Wagen *x* haben den Zweck, die heissen Glascylinder in der Heizkammer zu halten, bis sie zur Verarbeitung kommen. Soll nun Tafelglas gestreckt werden, so zieht der Arbeiter den Schieber hoch und streckt die Cylinder des unteren Wagens, während welcher Zeit der geladene Wagen im oberen Raum in Hitze bleibt. Ist der untere Wagen leer, so wird derselbe in die Heizkammer zurückgeschoben, nachdem von der anderen Seite neue Cylinder aufgegeben sind, und dieselbe Arbeit beginnt mit dem oberen Wagen. Hat der Arbeiter eine Tafel gestreckt, so schiebt er dieselbe durch die Oeffnung *v* in den Kühlofen.

Einrichtung und Betrieb einer Tafelglasfabrik in Italien wird besprochen [1]).

Zur Herstellung von Hartglas sollen die Gläser nach Th. Lubisch [2]), sobald sie der Glasmacher fertig, aber noch an der Pfeife oder dem Hefteisen hat, und nachdem er die durch die Zeitdauer des Anfer-

1) Sprechsaal 1882 S. 313 und 325.
2) Sprechsaal 1882 S. 337.

ens des Glases verschwundene Rothglut durch Einwärmen in dem en wieder hergestellt hat, in ein Bad getaucht werden, welches aus schungen von Wasser oder wässerigen Substanzen mit Stärkemehl, ummi, Pflanzenschleimen u. dgl. besteht, die nur einen Siedepunkt von 0° zu erreichen brauchen. Die Gläser müssen so lange in dem Bade eiben, bis sie die Rothglut fast gänzlich verloren, um dann in einen ocken erhitzten Kühlofen von etwas niedrigerer Temperatur gebracht werden, als das aus dem Bade gezogene Glas besitzt. Die Gläser issen im Kühlofen langsam abkühlen und haben dieselben demgemäss ie ebenso grosse Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Druck, Schlag d Stoss, als die mit Oel behandelten, besitzen aber vor letzteren den ossen Vortheil, dass sie sich mit dem Diamant schneiden, auch mit anren Instrumenten, als Sandsteinen u. dgl., sprengen und schleifen lassen, wie dass alle Gegenstände von Glas, also auch Flaschen, Henkel- und ussgläser u. dgl. nach dieser Methode gehärtet werden können.

Eine selbstthätige Maschine zum Facettiren von läsern wird von Volpp, Schwarz u. Comp. in Freiburg (*D. P. Nr. 18 102) beschrieben, — ein Apparat zum Schneiden on Glas und zum Poliren der Schnittflächen von J. Fahdt in Dresn (*D. R. P. Nr. 19 333) [1]).

Herstellung eines widerstandsfähigen Grundes für lasverzierungen. Nach G. Rupprecht in Nürnberg (D. R. Nr. 18 306) macht man von der in Federmanier auf dem Stein ausführten Zeichnung auf Abzugspapier einen Druck mit einer Farbe aus eindruckfirniss, Kienruss, flüssigem Kautschuk und etwas Trockenstoff, ocknet und reibt mit Federweiss ein. Dann macht man von der Zeichng mittels Punktur einen zweiten Abdruck auf dasselbe Abzugspapier t einer zweiten Farbe aus Firniss, Asphalt, Chromgelb und Wachs. e Zeichnung wird nun von dem Abzugpapier, wenn der Druck noch sch ist, auf das Glas abgezogen, der Abzug mit Wasser gewaschen d dann mit Federweiss eingerieben, worauf er einem feinen Sandstrahl sgesetzt wird. Für tiefere Gravirung, besonders für Ueberfangglas, rd die Glasplatte zunächst mit Spirituslack überzogen; dann macht n einen Abzug von einem Druck, den man auf Abzugspapier wie oben it der ersten Farbe und ein oder mehreren Aufdrücken mit der zweiten rbe erhalten hat, und bringt die Glasplatte einen Augenblick in Spiritus, obei die nicht bedruckte Firnissschicht gelöst wird. Der so hergestellte eckgrund eignet sich auch für Aetzungen mit Flussäure. — J. B. iller [2]) beschreibt ein Verfahren um Namen u. dgl. auf Glasylinder zu drucken und einzubrennen.

E. Dumas [3]) macht (geschichtliche) Mittheilung über die Schmelzfarbenfabrik von Lacroix in Paris.

---

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 243 S. *117, 375; 244 S. *116.
2) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 335.
3) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 1882 S. 63.

Schutz der Silberschicht von Spiegeln. Nach W. Hasenöhrl und G. Steingraber in Wien (D. R. P. Nr. 19584) wird die Silberschicht zunächst mit einem Gemenge von Zinkstaub und fein vertheiltem Kupfer bedeckt und in eine Metalllösung gebracht. Dann kommt der Spiegel in dasjenige Metallbad, in welchem er auf galvanischem Wege mit der eigentlich schützenden Metallschicht bedeckt wird. Hierbei wird die negative Elektrode über dem Spiegel oder dieser unter Elektrode hin- und herbewegt. Ist ein genügend starker Metallniederschlag erzeugt, so wird derselbe erforderlichenfalls noch mit einem Anstrich versehen (vgl. J. 1881. 473).

G. Fousserau[1]) veröffentlichte eine Mittheilung über die Ergebnisse seiner Versuche über die Veränderlichkeit des Leitungsvermögens des Glases mit der Temperatur. Bei gewöhnlichem Natronkalkglas, bei böhmischem Glas und Krystallglas lässt sich hiernach der Widerstand ausdrücken durch: $log\,x = a - bt + ct^2$. Bei gewöhnlichem Glas von der Dichte 2,539 ergab sich der Widerstand für 1 Kubikcentim.:

bei +61,2°	zu	0,705	Millionen Megohm
„ +20	„	91,0	„ „
„ —17	„	7970,0	„ „

Die Gleichung lautet hiernach $log\,x = 3{,}00507 - 0{,}052664t + 0{,}0000373t^2$.

Hartes böhmisches Glas, von 2,431 Dichte, leitet 10 bis 15mal so gut; bei demselben war: $log\,x = 1{,}78300 - 0{,}049530t + 0{,}0000711t^2$. Krystallglas von 2,933 Dichte isolirte 1000 bis 1500mal so gut; sein Leitungsvermögen wird erst über 40° merkbar. Bei ihm war $log\,x = 7{,}22370 - 0{,}088014t + 0{,}00028072t^2$ und der Widerstand bei 46,2° und bei 105° bezieh. 6182 und 11,6 Millionen Megohm.

Löslichkeit von Glas in Reagentien. R. Cowper[2]) hat in Röhren aus böhmischem Glase verschiedene Flüssigkeiten 6 Tage lang auf 100° erhitzt. 100 Kubikcentim. derselben hatten dann gelöst: Wasser 8 bis 10 Milligrm., Schwefelwasserstoffwasser 9 bis 12 Milligrm., Ammoniak 8 Milligrm., verdünnte Ammoniakflüssigkeit 26 bis 43 Milligrm., Schwefelammoniumlösung bis 52 Milligrm. (vgl. J. 1869. 326).

Waaren aus mittels Glas gekitteten schwer schmelzbaren Stoffen. Nach P. Dodé in Paris (D. R. P. Nr. 16754) werden schwer schmelzbare Pulver von Sand, Porzellan u. dgl. mit Glaspulver und Wasser zu Kugeln oder Platten geformt, diese allmählich erhitzt, bis das Glas schmilzt und nun in entsprechende Formen gepresst.

---

1) Compt. rend. 95 S. 216.
2) Chemic. News 45 S. 104.

B. *Thonindustrie.*

Die Keramik im Römerreich bespricht Fr. Jaennicke[1]. -Derselbe macht Mittheilungen über indische Keramik[2]) und ber Sèvres-Porzellan[3]).

Eine Thonreinigungsmaschine mit horizontaler 'ressschnecke construirte H. Bolze in Braunschweig (*D. R. P. r. 17 379). — Der Thonreiniger von O. Rost in Budapest (*D. . P. Nr. 18 676) besteht aus einem durchbrochenen Kegel oder einer urchbrochenen Platte an der unteren Seite eines Thonschneiders, durch elche der Thon hindurchgedrückt wird. — G. Hager in Eberswalde 'D. R. P. Nr. 18 316) construirte ein Thonwalzwerk, — F. Can- alon in Roanne (*D. R. P. Nr. 19 804) eine Maschine zum Mischen ad Pressen von Thon.

Ziegelpressen wurden construirt von C. Schlickeysen in erlin (*D. R. P. Nr. 16 949, 16 969 und 18 724), — L. Schmelzer Magdeburg (*D. R. P. Nr. 15 707), — F. H. Hetschold in Nippes D. R. P. Nr. 16 775), — F. Mänicke in Kriebitsch (*D. R. P. Nr.)796), — C. Walton in Bournemouth (*D. R. P. Nr. 19 007) u. A.[4]). . Sendtner in München (*D. R. P. Nr. 19 213) beschreibt eine ydraulische Ziegelpresse. — Nach F. Moebus in Elbing D. R. P. Nr. 20 303) werden Thonplatten zwischen Papier- lättern gepresst und letztere durch das Brennen wieder beseitigt. iermit kann man eine Imprägnirung des verwendeten Papiers mit lasurmasse verbinden, um bei dem Pressen des Gegenstandes sofort essen Glasirung vorzubereiten. — A. Heber in Chemnitz (*D. R. P. r. 18 227) gibt ein Verfahren zur Herstellung von Verblend- teinen. — Zur Herstellung eines Hohlkörpers, z. B. eines Tiegels, wird derselbe nach C. Wernicke in Königshütte (*D. R. P. Nr. 19 337) in umgekehrter Stellung gestampft. Es ist der Formen- rahmen auf einer Platte aufgestellt; der Kern tritt durch diese Platte von unten in den Formenrahmen ein. Zunächst werden die Seiten- wandungen gestampft, dann wird der Kern etwas gesenkt und der Boden

1) Sprechsaal 1882 S. 480, 494 und 557.
2) Thonindustriezeit. 1882 S. 185.
3) Thonindustriezeit. 1882 S. 109.
4) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *9[illegible] *108.

des Tiegels gestampft. — Könitzer in Saalfeld (*D. R. P. Nr. 192[illegible] beschreibt eine Messervorrichtung an Chamottekapselpresse — M. Salomon in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 776) Formen zu Pressen von Kacheln, — H. Bockhacker in Berlin (*D. R. Nr. 19 008) eine Pendelpresse für Fussbetrieb zur Herstellu[ng] kleiner Porzellangegenstände, — J. Büchler in Sayn (*D. R. P. N[r.] 16 760) eine Maschine zum Pressen von Thonkrügen, — G. L[...] gowsky in Cincinnati (*D. R. P. Nr. 17 622) einen Apparat zum Fo[r]men von Thonwaaren aus Masseschlamm durch Giessen.

Maschinen zur Herstellung von Dachziegeln[1]) wurd[en] von E. Adrion in Waiblingen (*D. R. P. Nr. 19 809) und H. Di[...]sener in Dobrilugk (*D. R. P. Nr. 19 782) hergestellt, — F. Kle[in]mann in Schöningen (*D. R. P. Nr. 19 092 u. 19 786) will Filte[r]steine aus porösen Thonplatten zusammensetzen. — Th. Willet [in] Burslem (*D. R. P. Nr. 19 230) beschreibt einen Apparat zum Dreh[en] von Töpferwaaren.

Zur Ausscheidung von Eisen gelangt die zu reinigen[de] Masse nach D. M. Euchran in Greenock (*D. R. P. Nr. 18 598) [in] einen Raum zwischen den Schenkeln von Hufeisenmagneten hinein u[nd] wird zwischen den Polen hinausgeführt (vgl. J. 1881. 489).

Wegeli'sche Porzellanmassen. Auf dem Grundstüc[k] Neue Friedrichsstr. 26 in Berlin sind etwa 30 Tonnen Porzellanmas[se] gefunden, welche offenbar aus der i. J. 1757 eingegangenen Wegel[i']schen Porzellanfabrik herrühren. Die Hauptmenge derselben (I) ist [zu] Ballen zusammengeschlagen, wie sie noch heute zur Dreherei gelief[ert] werden; sie ist nach H. Seger[2]) sehr weiss und wenig plastisch. Ma[sse] II kam in regellosen Haufen vor, war ebenfalls sehr weiss und we[nig] plastisch. Eine in geringer Menge vorkommende Masse (III) war rö[th]lich gefärbt und wenig plastisch. Ferner fand sich geschlämmte E[rde] (IV), wahrscheinlich die anfangs von den Porzellanfabriken gebrauc[hte] Auererde, deren Lager jetzt erschöpft sind. Die Analyse ergab folge[nde] Bestandtheile:

	I	II	III	IV
Thonsubstanz	81,55	84,96	81,37	96,19
Quarz und Feldspath	18,45	15,04	18,63	3,81

Der sandige, aus Quarz und Feldspath bestehende Rückstand ergab:

	I	II	III	IV
Kieselsäure	12,59	10,37	13,50	3,04
Thonerde	3,91	2,63	3,56	0,55
Kalk	0,56	0,77	0,52	0,07
Kali	0,52	0,46	0,40	0,08
Natron	0,87	0,81	0,65	0,07
	18,45	15,04	18,63	3,81

1) Vergl. Thonindustriezeit. 1882 S. *449.
2) Thonindustriezeit. 1882 S. 467.

Berechnet man aus dem vorhandenen Kalk, Kali und Natron den Feldspathgehalt, so ergibt sich

Feldspath	17,28	17,48	13,10	1,72
Quarz	1,17	—	5,53	2,08

Gefundene Roherde war sehr weiss, reichlich mit grösseren Quarzstücken durchsetzt. Nach dem Ausschlämmen von 50 Proc. verblieben in dem abgeschlämmten Theile:

Thonsubstanz	88,72 Proc.
Quarz und Feldspath . . .	11,28

Der sandige Rückstand bestand aus:

Kieselsäure	6,75
Thonerde	2,70
Kalk	0,85
Kali	0,27
Natron	0,71
	11,28

Bemerkenswerth ist das Zurücktreten des Kaligehaltes und das Hervortreten des Natron- und Kalkgehaltes in dem Feldspath, welcher in den Massen vorhanden ist. Es deutet dies darauf hin, dass nicht ein Orthoklas, wie er jetzt allgemein für die Porzellanfabrikation verwendet wird, sondern vielleicht ein Oligoklas mit geringerem Kieselsäuregehalte angewendet wurde. Es erklärt sich hieraus auch der Umstand, dass bei den Massen II und V sich aus dem Alkaligehalte ein höherer Feldspath berechnet, als wirklich gefunden wurde. Jedenfalls ist kein Quarz absichtlich in die Massenzusammensetzung eingegangen, denn die geringen Mengen von 1,15 bis 5,53 Quarz stammen unzweifelhaft aus der angewendeten Porzellanerde, in welcher 2,08 Proc. gefunden wurden, und wurde die Masse demnach einfach zusammengesetzt aus 15 bis 18 Proc. Feldspath und 82 bis 85 Porzellanerde. Dem entspricht auch das Verhalten der Massen im Feuer. Sie schwinden stärker als die Berliner Masse, zeigen grosse Neigung zum Winden und Hervortreten der Formnähte, brennen sich gelblicher und sind weniger transparent, aber bedeutend weisser, als die Fabrikate der folgenden Periode der Manufaktur unter Gotzkowsky und anfänglich unter der Staatsverwaltung, ehe die jetzt benutzte Hallesche Erde entdeckt wurde. Jene Eigenschaften finden sich auch bei vielen Meissener Fabrikaten seiner Zeit. Unsere heutigen Massen haben sämmtlich einen grösseren oder geringeren Quarzgehalt, der zwischen 20 und 45 Proc. schwankt, und wo derselbe nicht bereits im Kaolin enthalten ist, wie bei der Sennewitzer Erde, welche etwa 35 Proc. davon enthält, wird immer der Masse ein Quarzzusatz gegeben.

G. Wagener[1]) bespricht die Zusammensetzung der Porzellane, Steinzeuge und feuerfesten Thone. Er erinnert

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 30 und 84.

ist bemerkenswerth, dass ein sehr hoher Gehalt an Kieselsäure durch einen hohen Gehalt an Alkalisilicat wieder ausgeglichen ist. Es ist ein solcher Ueberschuss an SiO_2 um so eher zulässig, als die Glasur nur eine dünne Schicht bildet, sich also leichter läutert als ein grosses Volumen Glas. Auch wird sie wegen ihrer geringen Dicke nicht leicht entglasen und eine schwache Entglasung oder ein gelindes Trübewerden wird auch kaum bemerkbar sein. Als Versuch zur Prüfung und Bestätigung dieser Anschauung wurde nun eine Glasur hergestellt aus folgendem Material:

		Aequivalent	Zur Glasbildung erforderliche Kieselsäure
H_2O . .	4,14		
SiO_2 . .	77,78	1,2963	
Al_2O_3 . .	10,06	0,1000	0,3000
Fe_2O_3 . .	1,20	0,0075	0,0150
CaO . .	2,21	0,0400	0,0800
MgO . .	0,28	0,0070	0,0070
K_2O . .	1,56	0,0166	0,0996
Na_2O . .	2,12	0,0342	0,2052
			0,7068

In 100 Th. des Materials ist also ein Ueberschuss von 0,5895 SiO_2, zu dessen Sättigung 0,2947 $CaCO_3$ erforderlich sind. Demgemäss wurden zu 100 Th. des erwähnten Materials 29,47 Kalkspath gemischt, diese Mischung auf zwei verglühte Porzellanscherben verschiedener Herkunft und zwei Steinzeugscherben aus Isse, sogen. graues und braunes Banko, aufgetragen und in einen Porzellanofen eingesetzt. Auf allen 4 Scherben zeigte sich die Glasur vollständig geschmolzen, glänzend, gut haftend, ohne jede Spur von Haarrissen. Es scheint also wohl, dass man für die Zusammensetzung von Porzellanglasuren dieselbe Regel wie für die Zusammensetzung schwer schmelzbarer Gläser gelten lassen muss. Für Thonerde sollte man 15 und für Kalk etwa 18 Proc. als äusserste Grenze gelten lassen.

Porzellanmassen enthalten dieselben Elemente wie die schwer schmelzbaren Gläser und die Porzellanglasuren; sie werden denselben Temperaturen ausgesetzt und bestehen, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, aus einer durchsichtigen glasigen Masse, in welche krystallinische oder nichtkrystallinische Körperchen eingebettet sind. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch dieselben Silicate entstehen, so weit dies möglich. Von vornherein stellen sich bedeutende Unterschiede zwischen den verschiedenen Porzellanmassen heraus. Die einen enthalten weniger Kieselsäure, als der Glasberechnung entspricht, die anderen mehr, noch andere fast genau die berechnete Menge. Um die Uebersicht zu erleichtern ist die Berechnung so ausgeführt, dass alle Basen, ausgenommen die Thonerde, als mit der nöthigen Menge Kieselsäure verbunden angenommen sind und somit, wenn keine anderen Bestandtheile vorhanden wären, ein klares böhmisches Glas bilden würden. Die noch übrig bleibende Thonerde und Kieselsäure sind alsdann zu $Al_2O_3,2SiO_2$, zu $Al_2O_3,3SiO_2$ und zu überschüssiger SiO_2 gruppirt worden, wobei es aber ganz unentschieden bleibt [illegible] diese [illegible] Silicate und die über-

schüssige Kieselsäure wirklich als solche getrennt vorhanden sind oder nicht. Es wird genügen, an 2 Beispielen zu zeigen, wie die Rechnung ausgeführt ist, wobei zu bemerken, dass die Analysen grösstentheils der Tabelle in Muspratt's Chemie (3. Aufl. 6 S. 1963) entnommen sind:

1) Meissener Porzellan (*f*).

		Aequivalent	Erforderliche Kieselsäure
SiO_2	60,033	1,0006	
Al_2O_3	35,435	0,3460	
K_2O	2,264	0,0241	0,1446
Na_2O	1,547	0,0250	0,1500
CaO	0,577	0,0103	0,0140
			0,3086
Also weitere Kieselsäure			0,6920

welche mit Thonerde genau zu $Al_2O_3,2SiO_2$ verbunden sein kann.

Das Porzellan könnte also nach dem Brande ein Gemenge sein von: 22,90 Th. Thonerde freien Glases und 76,95 Th. des Silicates $Al_2O_3,2SiO_2$, von welchem letzteren natürlich ein Theil in dem Glase gelöst sein und bleiben kann.

2) Böhmisches Porzellan (*i*).

		Aequivalent	Zur Glasbildung erforderliche Kieselsäure
SiO_2	74,798	1,2466	
Al_2O_3	21,303	0,2080	
K_2O	2,484	0,0264	0,1584
Na_2O	0,584	0,0094	0,0564
CaO	0,639	0,0114	0,0228
			0,2376
Weitere vorhandene SiO_2			1,0090

Also lässt sich die Masse denken als ein Gemisch von 18 Th. Thonerde freien Glases, 58,75 Th. des Silicates $Al_2O_3,3SiO_2$ und 23,10 Th. überschüssige Kieselsäure. — In der folgenden Tabelle sind nun die Resultate der Rechnungsmethode für verschiedene Porzellane zusammengestellt und zwar so viel wie möglich nur für solche, bei denen es sicher ist, dass sie ohne Glasur analysirt worden sind. — Die mit Buchstaben versehenen Porzellane sind der Tabelle aus Muspratt's Chemie entnommen; die mit einem Kreuz versehenen sind vermuthlich glasirt gewesen:

Herkunft	Thonerde freies Glas	Gehalt an $Al_2O_3,2SiO_2$	Gehalt an $Al_2O_3,3SiO_2$	Ueberschüssige SiO_2
Meissen (*f*)	22,90	76,95	—	—
Sèvres (*q*)	25,07	74,93	—	—
Parian	35,14	64,52	—	—
†Chinesisches (*z*)	38,40	11,70	50,20	—
Statuenporzellan (*r*)	30,40	5,25	64,05	—
Berlin	24,90	—	73,16	1,94
†Japanisches (d_1)	38,00	—	60,00	2,91
†Chinesisches (c_1)	38,10	—	58,70	3,00
Limoges	31,20	—	63,10	5,70
Schlaggenwalde (*k*)	25,10	—	64,56	9,51
Elgersburg (*h*)	15,50	—	67,64	15,50
Böhmisches (*i*)	18,00	—	58,75	23,10
Isse (Japan)	17,00	—	47,30	35,70
Tokio	38,16	—	49,92	11,87

Die letzteren beiden Porzellane wurden im Universitätslaboratorium analy-

Diejenigen Haupttypen von Porzellanen, welche von jeher als ehr verschieden von einander aufgefasst worden sind und unter dem Mikroskope ein ganz verschiedenes Aussehen zeigen, welche bei verschiedenen Temperaturen gebrannt werden u. s. w., sind auch durch die obige Berechnung in der schärfsten Weise charakterisirt, viel schärfer jedenfalls, als es die Analyse thut. Die beiden Porzellane Meissen und Sèvres, die ältesten in Europa, welche hier und da wohl ausschliesslich als „eigentliche" Porzellane bezeichnet worden, sind von beinahe identischer Zusammensetzung, obgleich die Analyse in den Basen grosse Verschiedenheiten aufweist. Auch geht aus der Rechnung hervor, dass das fast unschmelzbare $Al_2O_3,2SiO_2$ vielleicht bei der sehr hohen Temperatur zum grossen Theile aufgelöst ist, aber beim Erkalten sicherlich sich ausscheiden muss, ähnlich wie bei einer Entglasung. Ausserdem zeigt die Berechnung, dass zum Brennen eine sehr hohe Temperatur erforderlich ein muss. Das Parian ist ganz ähnlich zusammengesetzt, kann aber ielmehr Glas bilden, kann bei niederer Temperatur gebrannt werden nd ist mehr dem Milchglas ähnlich. — Das Berliner Porzellan besteht, is auf einen kleinen Ueberschuss von Kieselsäure, aus an Thonerde reiem Glase und dem Silicate $Al_2O_3,3SiO_2$; d. h. es ist überhaupt wie ein Glas zusammengesetzt, nur mit einer so grossen Menge von $Al_2O_3,3SiO_2$, ass es nicht transparent und flüssig wird (vgl. J. 1880. 483). Nun aber eigen die Versuche von Bischof und Richters, dass das genannte Thonerdesilicat bei der Weissgluthitze sich glasirt; es ist also anzunehmen, ass es mit dem übrigen Glase innig zusammenschmilzt zu einer zähen omogenen Masse, jedenfalls viel inniger als das 2fache Silicat im Meissener Porzellane. Daraus erklärt es sich auch wohl, dass im Dünnchliffe das Berliner Porzellan ein ganz homogenes Aussehen hat ohne Ausscheidungen, während das Meissener Porzellan gleichmässig vertheilte Krystalle in einer Glasmasse zeigt. Ferner, da das Berliner Porzellan dieselben Silicate wie die Glasur, aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls enthält, so muss die Vereinigung von Glasur und Scherben eine höchst innige sein und beide werden an der Berührungsstelle, indem die Glasur in den Scherben eindringt, einen ganz allmählichen Uebergang bilden, der gewissermaassen ein Ideal von Glasur- und Scherbenverbindung ist (vgl. S. 610). Dieser besondere Umstand ist vielleicht der Grund, weshalb das Berliner Porzellan einen so hohen Ruf bei den Chemikern hat. Nicht nur, dass hier Glasur und Masse von solcher Zusammensetzung sind, wie sie das Maximum der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien erfordert, sondern die vollkommene Gleichartigkeit der Zusammensetzung und die innige Verbindung von Glasur und Scherben bewirken es auch, dass bei noch so häufigen Temperaturwechseln u. s. w. keine Lockerung des Zusammenhanges, keine Haarrisse entstehen können. Den dritten Typus bilden gewisse böhmische und der grösste Theil der jap[illegible] Porzellane (vgl. J. 1880. 483), welche einen Ueberschuss vo[illegible]ure enthalten. Es sind die gewöhnlichen H[illegible]ellan[illegible]axis hat hier den Weg ge-

funden, Mischungen herzustellen, welche bei niedrigerer Tempera
die von Meissen, Sèvres und Berlin gebrannt werden können.
Ueberschuss von Kieselsäure ist höchst wahrscheinlich der Grund
halb diese Porzellane — wenigstens die japanischen — beim I
sehr leicht weich werden, wenn nicht zur rechten Zeit aufgehör
wenn die Temperatur etwas zu hoch wird. Es lässt sich annehmen
alsdann immerhin Kieselsäure sich chemisch verbindet mit der Th
zu höheren Silicaten, welche nun erweichen und kein hinreichend
Skelett mehr bilden. Bei solchen Porzellanen wie die von M
Sèvres und Berlin ist eine weitere chemische Reaction nicht mehr
bar und, wenn auch bei übertriebenem Feuer das Silicat etwas K
säure an das Glas abträte, so würde die dabei frei werdende Th
der Masse doch die nöthige Feuerbeständigkeit geben. Wenn man
der Tabelle sich Rechenschaft davon zu geben sucht, was nun eig
das Skelett bei dem Porzellan bildet, so findet man, dass bei de
zellanen von Meissen und Sèvres es der Kaolin ist, beim Berline
zellan das 3fache Thonerdesilicat, welches aber inniger in der g
Masse verschmolzen ist und nicht so scharf den Charakter ein
sonderten Substanz zeigt; bei dem dritten Typus ist es ebenfal
$Al_2O_3,3SiO_2$, aber als gesonderte Substanz wird die freie Kiese
auftreten. Daraus folgt ferner, dass es keineswegs absolut nöth
zur Anfertigung der Waare, welche im Handel als Porzellan gilt, K
zu gebrauchen, wie dies auch schon von H. Wurtz aus seinen U
suchungen über japanische Porzellane und Materialien geschlossen w
ist. Pabst (J. 1880. 485) bezeichnet die chinesischen und japan
Porzellanmaterialien als Tuff ähnliche Gebilde. Es kommt nur d
an, dass die Masse plastisch genug ist und das Verhältniss der Th
zu den übrigen Basen hinreichend gross ist, weit grösser als dies
Feldspath der Fall ist.

Es wurde auch eine Reihe von Versuchen gemacht mit Gemi
aus fertigem böhmischem Glase, reiner Thonsubstanz, wozu der a
kanische Indianait oder Kaolinit von Indiana benutzt wurde, und
Kieselsäure. Die Gemische entsprechen den verschiedenen Typ
Porzellane und gaben in jedem Falle Scherben, welche von Por
nicht zu unterscheiden waren. Diese und andere Versuche hatten
den Zweck, zu zeigen, dass bei der hohen Temperatur der Porzella
und bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Glas bildender Subst
das Silicat $Al_2O_3,2SiO_2$ noch Kieselsäure aufnehmen und si
$Al_2O_3,3SiO_2$ verwandeln kann, oder dass dies sehr wahrscheinli
Dagegen ist es mindestens unwahrscheinlich, wohl unmöglich, da
Gemisch aus Basen, Thonerde und Kieselsäure, wie es der Zusan
setzung der Porzellane entspricht, auch Porzellan geben kann, au
einfachen Grunde, weil die Thonerde vielleicht Aluminate, aber
Silicate bilden wird, ausser bei noch höherer Temperatur als d
Porzellanöfen oder bei Gegenwart einer so grossen Menge von F
dass Thonerde und Kieselsäure sich gleichzeitig in dem Glase löse

n verbinden. Dann ist es aber kein Porzellan mehr, sondern Glas. — drängt sich nun die Frage auf, ob man Dinge, welche so verschieden d, wie die in obiger Tabelle dargestellten Mischungen, auch mit dem-ben Namen belegen darf. Darüber haben die Praxis und der Handel, lche sich mehr an physikalische Eigenschaften als an die chemische sammensetzung halten, längst entschieden. Dagegen wäre es nicht zweckmässig, für die Fachleute und die Wissenschaft eine Nomenclatur unehmen. Es liegt zwar nahe, für die drei Gruppen etwa die Namen isisch, neutral und sauer" einzuführen; allein es ist sehr fraglich, ob zweckmässig ist, so scharf definirte Bezeichnungen, chemische Ver-dungen betreffend, auch auf Gemenge auszudehnen. Vielleicht wird Vorschlag angenommen, die beiden äussersten Gruppen der Por-lane, einerseits repräsentirt durch das Meissener, andererseits durch ige böhmische und japanische Thon-Porzellane bezieh. Kiesel-rzellane zu nennen; das zwischen beiden stehende Berliner und ähnlich zusammengesetzte, welche nur wenige Procent über-üssiger Kieselsäure enthalten, als Glas-Porzellan zu bezeichnen, r besser vielleicht als Silicat-Porzellan.

Das Steinzeug steht dem Porzellan sehr nahe, da es eben-s bei hoher Temperatur, wenn auch etwas weniger hoch als bei rzellan, gebrannt wird und einen dichten Scherben geben soll. Es rden zwei sogenannte Banko-Steinzeuge, ein graues und ein unes, untersucht, dieselben, welche bei den Glasuren (vgl. S. 602) vähnt sind. Diese werden gleichzeitig mit Porzellan in demselben n gebrannt, nur an den weniger heissen Stellen. Die Oefen sind a 2 bis 2,5 Meter lang im Inneren, werden an der ganzen Längs-e geheizt und haben in der Richtung, in welcher die Flamme durch-ht, eine Tiefe von höchstens 1 Meter. Das Steinzeug ist unglasirt l wird in diesem Zustande hauptsächlich zu kleinen Theetöpfen utzt, die trotz ihrer sehr dünnen Wände und hohlen Henkel eine sse Festigkeit haben. Die folgende Tabelle enthält die voll-ndigen Analysen aller drei Massen, welche gleichzeitig gebrannt rden:

	Porzellanmasse	Graues Steinzeug	Braunes Steinzeug
Glühverlust	5,48	9,26	8,31
SiO_2	73,56	64,47	67,42
Al_2O_3	16,12	19,05	17,57
Fe_2O_3	0,80	1,14	4,00
CaO	0,96	2,65	0,64
MgO	0,38	1,79	0,29
K_2O	1,79	0,93	1,29
Na_2O	0,32	0,40	0,30

Berechnet man nun diese Massen in derselben Weise, wie früher Porzellanmassen berechnet w[illegible]nd, so ergibt sich folgende Zu-mmensetzung de[illegible]ten

	Thonerde freies Glas	$Al_2O_3,3SiO_2$	Ueberschüssige SiO_2
Porzellan . . .	17	47,3	35,7
Graues Steinzeug	24,1	58,2	17,4
Braunes „	19,6	53,0	27,4

Man sieht, dass sie alle zu derselben Gruppe gehören. Dass die beiden Steinzeuge nicht missfarbig werden, liegt daran, dass die gebrannten Massen nur wenig Alkalisilicat, beide nur etwa 8 Proc., enthalten und dass aus diesem Grunde sowie auch wegen ungenügend hoher Temperatur das Eisenoxyd, nicht mit Kieselsäure verbunden, sich in dem Glase auflöst, in welchem Falle es, zu Oxydul reducirt, der Masse eine schmutzig grünliche Farbe ertheilen würde. Im Gebläseofen ist dies der Fall. Wohl aber ist die Zusammensetzung der Masse derart, dass eine hinreichende Sinterung stattfindet, um der Masse ihre Porosität zu nehmen. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei dem feinen gelblichen Wedgewood-Geschirr (Muspratt, S. 1944). Dasselbe besteht aus:

SiO_2	66,49
Al_2O_3	26,00
Fe_2O_3	6,12
CaO	1,04
MgO	0,15
Alkalien	0,20

Wie man sieht, enthält dasselbe reichlich Kieselsäure, um das $Al_2O_3,3SiO_2$ zu bilden, und noch 18 Proc. überschüssige SiO_2. Das Glas, welches sich bilden würde, enthält aber sehr wenig Alkalien und, da auch die Brenntemperatur die des Porzellans nicht erreicht, so behält das Eisenoxyd, vermuthlich in Verbindung mit Thonerde, seine reine Farbe. — Es lässt sich wohl mit Bestimmtheit behaupten, dass alle gebrannten Steinzeugmassen, nach der obigen Rechnung in ihre Bestandtheile zerlegt, aus Glas, dem 3fachen Thonerdesilicat und überschüssiger Kieselsäure bestehen müssen und dass sie, wenn es sich um weisses Steinzeug handelt, den früheren Kiesel-Porzellanen (S. 607) ganz ähnlich sind. Wenn es aber darauf ankommt, die durch Eisenoxyd hervorgebrachte Färbung möglichst zu erhalten, so dürfen nur geringe Mengen von Alkalien gegenwärtig sein, weil sonst durch zu weit gehende Verglasung leicht Missfarbigkeit eintritt.

Die Feuerbeständigkeit ist offenbar der Menge der unschmelzbaren oder schwer schmelzbaren Verbindungen direkt und den schmelzbaren, d. h. der Glasmenge, umgekehrt proportional. Aber diese schwer schmelzbaren Substanzen sind keineswegs gleichwerthig; das Silicat $Al_2O_3,3SiO_2$ glasirt sich in der Weissglühhitze; $Al_2O_3,2SiO_2$ widersteht einer weit stärkeren Hitze und endlich Al_2O_3,SiO_2 ist ganz unschmelzbar. Man kann dieselben also nicht direkt summiren, sondern muss ihre Mengen mit je einem Werthigkeitscoefficienten multipliciren. Diese Coefficienten können natürlich nicht theoretisch, sondern müssen gewissermaassen tastend gefunden werden und mit den Thatsachen übereinstimmende Resultate geben. In den Berechnungen wird angenommen

für Al_2O_3,SiO_2 der Coefficient 15
$Al_2O_3,2SiO_2$ „ „ 4
$Al_2O_3,3SiO_2$ „ „ 2

Aehnliches gilt aber auch für das Glas; es ist nicht einerlei, wie es
sammengesetzt ist, und das Alkalisilicat wird eine grössere erweichende
'irkung ausüben als die anderen Silicate. Es soll daher dem Alkali-
icate der Coefficient 2 gegeben werden. — Die Thone mit über-
hüssiger Kieselsäure verlangen vermuthlich eine besondere Berechnung,
allem Anscheine nach die Kieselsäure bei hoher Temperatur noch
weichend wirken kann, von einer gewissen Grenze an aber wieder zur
euerbeständigkeit beiträgt, wie eine solche den Dinasteinen eigenthüm-
ch ist. Eine rationelle Berechnung des Grades der Feuerbeständigkeit
llte die eigentlichen Thone ebensowohl umfassen, wie die allmählichen
ebergänge zu sehr hohem Kieselsäuregehalt.

Es wurden dann noch Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob das
licat $Al_2O_3,3SiO_2$ wirklich dasjenige sei, welches in transparenten
läsern enthalten ist. Zu dem Zwecke wurden aus dem Kaolinit von
ndiana ($Al_2O_3,2SiO_2,2H_2O$) folgende Gemische gemacht:

$$Al_2O_3,2SiO_2 + 7SiO_2 + NaKO = NaKO,6SiO_2 + Al_2O_3,3SiO_2,$$

rner

$$Al_2O_3,2SiO_2 + 5SiO_2 + NaKO.$$

eide wurden neben einander in den Porzellanofen eingesetzt und es
eigte sich nach dem Brande, dass die erste Mischung zu einem wirk-
chen Glase geschmolzen war, das nur wegen starker Blasigkeit nicht
nz durchsichtig ausfiel. Die zweite Mischung war viel weniger ge-
ossen und ganz undurchsichtig. Aehnliche Resultate erhält man im
orzellanofen, wenn man zu einem Feldspathe so viel Kieselsäure mischt,
s es die Glasberechnung erfordert. Solche Mischung zeigt sich be-
ächtlich mehr geflossen und viel durchsichtiger als etwa der reine
eldspath. Uebrigens ist bei Versuchen mit solchen Thonerde und
lkali haltigen Gemengen zu beobachten, dass bei Gegenwart von viel
lkali und wenig Kieselsäure auch Aluminate entstehen können, welche
icht schmelzbar sind.

Ueber Glasurfehler und deren Ursachen hat H. Seger[1])
nfassende Versuche angestellt. Unter Glasur versteht man im All-
emeinen jeden die ganze Fläche oder einen Theil derselben bedecken-
n Ueberzug auf Thonwaaren, welcher dazu dient, entweder den Thon-
örper gegen das Eindringen von Flüssigkeiten oder Gasen zu schützen,
ler ihm als Schmuck zu dienen oder endlich eine Unterlage für die
eiterhin darauf anzubringende Malerei in Farben, Emaillen oder Me-
llen zu bilden. Immer, und mit dem Begriffe eines keramischen Pro-
ıktes untrennbar verbunden, sind diese Ueberzüge auf feurigem Wege
f dem Träger der Glasuren befestigt; wo dieses Merkmal fehlt, hört
ıch die Bezeichnung Glasur auf. In noch höherem Maasse, als es bei
n Thonen und den daraus bereiteten, der keramischen Industrie dienen-

1) Thonindus[illegible] 1882 [illegible] 6, 255, 265, 331.

den Massen der Fall ist, schwanken die Zusammensetzungen und die Eigenschaften der darauf aufgeschmolzenen Glasuren. Schon das Aussehen lässt dies erkennen. Bald bildet der Ueberzug ein klares, durchsichtiges, ungefärbtes Glas, bald ist derselbe leise getrübt oder völlig undurchsichtig, farblos oder in den verschiedensten Tönen durch darin aufgelöste Metalloxyde gefärbt; bald erscheint die Glasur mit blanken spiegelnden Flächen, glasigem splittrigem Bruche, bald ist die Oberfläche mehr oder weniger matt und der Bruch steinartig. Immer lässt sich eine Glasur charakterisiren als ein mehr oder weniger glasiger Ueberzug, dessen Bestandtheile entweder zu einer gesinterten schlacken- oder porzellanartigen Masse (matte oder halbmatte Glasuren) oder zu einem Glase oder Email verschmolzen sind (Emaillen und blanke Glasuren). Glasuren und Gläser sind nahe verwandt; in beiden Fällen sind es Verbindungen von Kieselsäure mit basischen, flussbildenden Metalloxyden. An Stelle der Kieselsäure tritt häufig bei diesen wie bei jenen die ihr in ihren Eigenschaften ähnliche Borsäure. Die basischen Flussmittel sind bei beiden: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Bleioxyd, Thonerde; dazu kommen als Flussmittel, wenn eine Färbung beabsichtigt wird, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Manganoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul, Kupferoxyd und Kupferoxydul, Chromoxyd, Uranoxyd oder geringe Mengen von Gold oder Iridiumsesquioxyd. Eine Trübung wird in beiden Fällen durch Zusätze von Zinnoxyd, Antimonsäure, Arsensäure, phosphorsauren Kalk oder einen reichlichen Gehalt an Thonerde bewirkt. Von den flussbildenden Oxyden sind mit Ausnahme einiger bleihaltiger Flüsse, welche nur aus Kieselsäure und Bleioxyd bestehen, stets mehrere zugleich vertreten, und findet sich darunter stets Kali oder Natron. Die Glasur tritt quantitativ gegen die Masse des Scherbens sehr in den Hintergrund, und ihre Eigenschaften sind deswegen durch die Eigenschaften der thonigen Unterlage wesentlich bedingt. Die Schmelzbarkeit der Glasuren schwankt deswegen entsprechend der Schmelzbarkeit oder Sinterungsfähigkeit der für deren Unterlage verwendeten Thone und Massen in sehr weiten Grenzen. Damit Hand in Hand geht das quantitative Verhältniss der als Bestandtheile der Glasuren angegebenen Stoffe. Wollen wir die äussersten Grenzen der Zusammensetzung der verschiedenen gebräuchlichen Glasuren durch chemische Formeln ausdrücken, so würden wir bei den leichtschmelzbarsten Glasuren, denen für gewöhnliches Irdengeschirr und die feine französische Fayence die Formeln $RO . 1{,}5\,SiO_2$ bis $RO . 3\,SiO_2$ entsprechend den sehr leicht schmelzenden optischen und Bleikrystallgläsern erhalten. Bei den härteren Glasuren des deutschen und englischen Steinguts würden sich die Grenzen der quantitativen Zusammensetzung durch die Formeln $RO . 0{,}1\,Al_2O_3,\ 2{,}5\,SiO_2$ bis $RO . 0{,}4\,Al_2O_3.$ $4{,}5\,SiO_2$, für die Porzellanglasuren durch die Formeln $RO . 0{,}5\,Al_2O_3\ 5\,Si$[O₂] bis $RO . 1{,}25\,Al_2O_3\ 12\,SiO_2$ ausdrücken lassen. In der Praxis fin[den] wir je nach der Beschaffenheit des Scherbens und den besonder[en An]forderungen, welche an Glasur und Scherben gestellt wer[den]

enstufen zwischen den angegebenen Grenzwerthen vertreten. Der de, welche in Glasuren, mit Ausnahme der leichtest flüssigen, im atz zu den gebräuchlichen Gläsern, nie fehlt, ist eine besondere der Formel angewiesen, da sie weder eigentliches Flussmittel, Vertreter der Säuren aufzufassen ist, vielmehr in der Mitte beiden steht und für die Entwickelung der Eigenschaften der eine ganz eigenthümliche und charakteristische Rolle spielt. eren Uebersichtlichkeit der gebrauchten Formeln wegen ist der Thonerde und Kieselsäure (bez. Borsäure) immer auf die Ein- Flussmittelgemenges bezogen und dieses mit der durchschnitt- quivalentzahl seiner Bestandtheile in Rechnung gestellt. Gläser suren sollen immer gemischte Silicate darstellen. Nur dann die Verbindungen den ausgesprochenen glasigen Charakter an. an leichtesten schmelzbaren Glasuren, denen, deren Glattbrand- atur etwa bis Silberschmelzhitze heranreicht, überwiegt als Fluss- in der Praxis stets das Bleioxyd, bei den strenger flüssigen Stein- suren mit Schmelztemperaturen von Silberschmelzhitze bis nicht über Goldschmelzhitze tritt das Bleioxyd immer mehr mit der ge- ten Strengflüssigkeit in den Hintergrund, und Kali, Natron, Kalk, nesia, Baryt, daneben Thonerde treten als Flussmittel in den Vorder- nd. Bei den sehr strengflüssigen Porzellanglasuren, deren Schmelz- nkt sich über denjenigen des Schmiedeeisens, oft bis nahe dem des atins, also blendende Weiss- oder Blauglut erhebt, fehlt mit Ausnahme niger weniger Glasuren des weicheren chinesischen Porzellans das Bleioxyd gänzlich; dieselben enthalten nur alkalische und alkalisch-erdige Flussmittel.

Während nun bei der Glasbereitung alle Bestandtheile des Versatzes in trockenem Zustande zur Anwendung gelangen, werden die Bestandtheile der Glasur bekanntlich dadurch als ein mehr oder weniger dünner Ueberzug auf porösen Thonscherben aufgebracht, dass sie im fein gemahlenen Zustande als ein dünner Schlamm durch Eintauchen oder Begiessen auf die zu glasirenden Flächen vertheilt werden und durch Absaugung des Wassers darauf haften. Diese Art des Ueberziehens macht es durchaus erforderlich, dass alle Glasurbestandtheile sich in einem in Wasser unlöslichen Zustande befinden. Bei Verwendung in Wasser löslicher Stoffe ist es somit erforderlich sie dadurch unlöslich zu machen, dass man sie mit Sand, Feldspath u. dgl. zu einem leichtflüssigen Glas (Fritte) zusammenschmilzt, dieses feinmahlt und mit den übrigen Glasurbestandtheilen mischt. In einzelnen Fällen, beispielsweise bei der Herstellung der Emaille für gemeine Fayence werden sämmtliche Glasurbestandtheile zusammengefrittet und nach dem Auswaschen der von dem Glasflusse nicht aufgenommenen Salze (zumeist Kochsalz) direkt als Glasur verwendet. Nach dem Auftrage des fein gemahlenen Glasurgemenges auf den porösen Thonscherben erfolgt das Aufbrennen, d. h. die Verglasung der Glasurbestandtheile. Die Umstände gestatten es nicht, die Glasur zu erfolgendem dünnen Fluss zu erhitzen, denn theils würde sie in

dicken Lagen und an geneigten Stellen von der Thonunterlage abfliessen, theils würde sie von porösen Scherben aufgesogen werden und dadurch ihren Glanz verlieren. Die Erhitzung darf daher nur bis zu einer zähflüssigen Consistenz des glasigen Ueberzuges gesteigert werden. Es bedingt dieser Umstand, wenn man die Entstehung eines vollkommen homogenen Glases erreichen will, ein sehr feines Mahlen der Glasurbestandtheile und eine Sicherung gegen eine Scheidung derselben im wässrigen Glasur-Schlamm nach ihrem spec. Gewichte. Das geschieht durch fortwährende Bewegung des Glasurschlammes durch Rühren oder mittels eines Pumpwerkes. Ausserdem ist wegen der nothwendiger Weise zu erhaltenden zähflüssigen Beschaffenheit der Glasur eine Ausscheidung der darin eingeschlossenen Luftbläschen erschwert, sowie die Ausscheidung solcher Verunreinigungen der Glasur überhaupt nicht möglich, welche von dem sich bildenden Glase nicht aufgenommen werden, und die bei dem gewöhnlichen Glase als Galle abgezogen werden können. Es ergibt sich hieraus, dass bei der Glasurbereitung nicht allein eine viel sorgsamere Vorbereitung der erforderlichen Rohstoffe, sondern auch in Bezug auf die Auswahl derselben eine grössere Reinheit derselben als bei der Glasbereitung erforderlich ist, wenn nicht erhebliche Mängel in den Glasuren hervortreten sollen.

Eine der wichtigsten Anpassungen zwischen Glasur und Scherben bildet die Regelung des Schmelzpunktes der ersteren. In dieser Beziehung ist das Verhalten der Thonerde bemerkenswerth, welche in den meist in Frage kommenden Temperaturen nicht als ein eigentliches Flussmittel angesehen werden kann, indem sie mit zunehmendem Gehalt in ganz auffallender Weise, gleichwie die Kieselsäure, den Schmelzpunkt nach der Höhe hin verschiebt. Höchstens in den hohen Temperaturlagen des Porzellanfeuers und bei Gegenwart von verhältnissmässig geringeren Mengen anderer Flussmittel könnte ihr bei den Glasuren die Stelle als Schmelzmittel zuertheilt werden, welche sie nach den Bischof'schen Untersuchungen als Flussmittel bei den feuerfesten Thonen einnimmt. Die Einführung der Thonerde in Glasuren bietet danach ein Hilfsmittel, um den Schmelzpunkt von Glasuren zu erhöhen, zugleich aber auch um das Verhältniss der eigentlichen Flussmittel zur Kieselsäure in einer Weise zu verschieben, dass das Sättigungsverhältniss dieser gegeneinander die angegebenen Grenzwerthe von 2fach bis 3fach saurem Silicat überschreiten darf, ohne dass die bei thonerdefreien Glasuren zu befürchtenden Fehler des leichten Entglasens und des Anlaufens oder Einsuppens zu befürchten sind. Es lässt diese Eigenthümlichkeit der Wirkung der Thonerde vermuthen, dass die Thonerde nicht etwa, wie vielfach angenommen, als solche im flüssigen Glase sich auflöst, sondern dass sie vielmehr als Silicat in Doppelverbindung mit den Silicaten der anderen Flussmittel aufzufassen ist. Rechnet man $Al_2O_3 = 3RO$, so gestalten sich die als Grenzwerthe für die thonerdehaltigen Steingut- und Porzellanglasuren angegebenen Formeln folgendermaassen: Steingutglasuren: $RO, 0{,}1\,Al_2O_3\,2{,}5\,SiO_2 = 1{,}3\,RO, 2$ ...

92fachsaures Silicat bis $RO, 0,4\ Al_2O_3\ 4,5\ SiO_2 = 2,2\ RO, 4,5 SiO_2$
05fachsaures Silicat. — Porzellanglasuren: $RO, 0,5\ Al_2O_3\ 5 SiO_2 =$
O, $5\ SiO_2 = 2,00$fachsaures Silicat bis $RO, 1,25\ Al_2O_3\ 12\ SiO_2 =$
O, $12\ SiO_2 = 2,55$fachsaures Silicat. Man sieht hieraus, dass auch
bräuchlichen schwerflüssigen Glasuren in Bezug auf ihre Säuerungs-
der für das Glas nach praktischen Erfahrungen geforderten Be-
ng thatsächlich entsprechen, dass sie $2^1/_2$fachsauren Silicaten nahe-
en, der Zusammensetzung 3fachsaurer aber sich nicht sehr nähern
, wenn nicht eine Neigung zum Blindwerden durch sogenannte
sung bei langsamer Erkaltung, die ja bei der Herstellung von
waaren meist nicht zu vermeiden ist, eintreten soll. Erweist sich
Glasur nach Lage der an sie zu stellenden Ansprüche, namentlich
der Beschaffenheit des Scherbens als zu leichtflüssig, so kann sie
flüssig gemacht werden: Durch Erhöhung des Gehaltes an Kiesel-
, bez. Erniedrigung des Gehaltes an basischem Flussmittel. Eine
ze ist in dieser Beziehung aber darin gezogen, dass die Säuerungs-
niemals die Zusammensetzung eines dreifachsauren Silicats er-
hen darf und die eines zweifachsauren Silicats jederzeit überschreiten
ss. Im ersteren Falle tritt Neigung zum Entglasen, im letzteren
igung zum Abfliessen oder Eingesogenwerden ein, in um so höherem
asse, je ärmer die Glasur an Thonerde ist. Ferner durch Ersatz
nes der intensiv wirkenden Flussmittel durch ein weniger stark wirken-
les, unter sonstiger Beibehaltung der Säuerungsstufe, z. B. Ersatz eines
Theiles des Bleioxyds durch Kali, Natron, Kalk, Magnesia nach
äquivalenten Verhältnissen. Durch Verringerung der Zahl der vor-
handenen Flussmittel unter sonstiger Beibehaltung der Säuerungsstufe,
z. B. Einführung von Kali oder Natron allein statt Kali und Natron,
oder von Kalk oder Magnesia allein statt Kalk und Magnesia;
selbstverständlich muss auch hier der Ersatz nach äquivalenten Verhält-
nissen geschehen. Ferner durch Einführung von Thonerde oder Ver-
grösserung des Thonerdegehaltes erforderlichen Falles unter gleich-
zeitiger Zuführung von Kieselsäure, so dass die Säuerungsstufe nicht
e angegebenen Grenzen überschreitet. Jedoch kann man sich hier der
itern Grenze eher nähern oder sie auch erreichen, weil bei erhöhtem
honerdegehalt ein zu dünner Fluss der Glasur weniger zu befürchten
, man aber um so sicherer eine Entglasung vermeidet. Schliesslich
rch Verminderung des Gehaltes an Borsäure, wo diese angewendet
rd, und Ersatz derselben durch äquivalente Mengen von Kieselsäure.
Soll das Entgegengesetzte, eine leichtere Schmelzbarkeit der Glasur,
reicht werden, so sind auch die entgegengesetzten Maassnahmen vorzu-
hmen.

Es ist bekannt, dass Glasuren, wenn sie mit aller Sorgfalt und
ter Auswahl der geeigneten Materialien hergestellt, allen Ansprüchen
ügen, die an ihre Eigenschaften als glasige Massen gestellt werden,
nnoch sehr häufig weit davon entfernt sind, in ihrer Verbindung mit
r thonigen Unterlage in gleicher Weise zu befriedigen. Es entspringen

aus der Vereinigung zweier chemisch und physikalisch weit von einander verschiedener Körper besondere Schwierigkeiten für die Herstellung und Verwendung von Glasuren, welche in der Glasindustrie in gleichem Maasse nicht entfernt hervortreten, denn bei der letzteren handelt es sich, wenn mehrere Glassorten mit einander vereinigt werden, immer um die Verbindung von einander sehr ähnlichen Stoffen. Die Hauptschwierigkeiten einer fehlerlosen Verbindung von Glasur und Thonscherben liegen in der verschiedenen Ausdehnung, welche diese durch die Wärme erfahren. Die durch ungleiche Ausdehnung bez. Zusammenziehung zwischen Glasur und Scherben entstehende Spannung ist die gemeinsame Ursache für zwei sehr häufig auftretende Fehler, das Haarrissigwerden der Glasur und das Absprengen derselben (vgl. J. 1880. 492). Ist unter der Abkühlung die Zusammenziehung der Glasur grösser, als die des Scherbens, so wird die durch die Ungleichheit der Zusammenziehung entstehende Spannung in der Glasur auf ein Zerreissen derselben hinwirken. Je grösser der Unterschied in der Ausdehnung, und zugleich je weniger elastisch die Glasur ist, ein desto dichteres Netz von Haarrissen wird in der Glasur entstehen. Die zwischen Glasur und Scherben bestehende Spannung führt, wenn sie beträchtlich ist, zu Haarrissigkeit bereits während der Abkühlung oder bald nachher, und dann ist das Netz der Risse stets ein sehr feinmaschiges. Ist die Spannung nur eine schwache, so vermag die geringe Elasticität der Glasur zwar im Anfange einem Bruche entgegenzuwirken, und dies um so länger, eine je stärker vermittelnde Schicht sich durch Aufnahme von Bestandtheilen des Scherbens durch eine chemische Wirkung der Glasur an der Berührungsstelle beider sich gebildet hat, auf die Dauer vermag sie jedoch das Rissigwerden nicht zu hindern. Häufig tritt ein Reissen erst nach einer vorhergegangenen Verletzung der Glasurschicht durch Ritzen beim Gebrauch ein, zunächst immer an den stärkeren Glasurlagen, meist aber auch ohne dies bei längerem Lagern im Magazin, oft erst nach Monaten oder selbst Jahren, ohne dass eine nachweisbare äussere Ursache der Störung des Gleichgewichts ersichtlich wäre. Haarrisse, welche bei geringer Spannung, also erst spät entstehen, bilden in der Regel kein regelmässiges Netz, sondern lange grade Risse, welche bei gedrehten Körpern meist spiralförmig laufend die Drehriefen verfolgen. Wenn nicht die Glasur, sondern die Scherben den grösseren Ausdehnungscoefficienten, also auch die grössere Zusammenziehung zeigt, so entsteht eine Spannung, welche darauf gerichtet ist, die Glasurschicht nicht zu zerreissen, sondern in der Richtung der Berührungsfläche zu zerdrücken. An stark gekrümmten Stellen wird schon bei geringer Spannung die Glasur absplittern, wobei häufig der Scherben in Mitleidenschaft gezogen wird, wenn dieser verhältnissmässig dünn, die Glasurlage verhältnissmässig dick ist. Es werden mit der abspringenden Glasur einzelne schalenförmige Stücke des Scherbens abgerissen, die Ränder von Gefässen springen ein, Ansätze, wie Ausgüsse, Henkel, Füsse fall[en] ab, auch kann bei starker Spannung ein völliges Zertrümmern [illegible]

ıerbens, ein Zerfallen desselben in kleine Stücke unter explosions-
igem Geräusch und unter Umherschleudern von Stücken stattfinden.
Aus bezüglichen Versuchen ergibt sich, dass der Ausdehnungs-
fficient des Scherbens vermindert wird durch Vermehrung des thonigen
ıdemittels, weniger stark durch Zusatz von plastischem Thon und
ldspath, erhöht durch Vergrösserung des Quarzgehaltes, und zwar um
mehr, je feiner der Sand ist. Bekannt ist ferner, dass dieselbe Glasur
einem schwach verglühten Scherben haarrissig wird, welche auf einem
mal gebrannten sich als dauernd haltbar erweist, und ebenso, dass ein
ıreissen der Ränder, ein Abspringen der angarnirten Theile leichter
tritt bei sehr hart verglühtem Geschirr, als bei solchem, welches mit
tlerer Härte aus dem Rohbrande hervorgegangen ist. Es wird also
h durch den Grad der Sinterung, welche der Scherben in dem ersten,
ıst stärkerem Brande erhalten hat, der Ausdehnungscoefficient des-
ɔen beeinflusst, derart, dass er mit stärkerem Brande sich erhöht. Für
Praxis ergeben sich bei dem Auftreten von Fehlern, welche aus einer
rschiedenheit der Zusammenziehung von Scherben- und Glasurschicht
ırend des Erkaltens hervorgehen, demnach die folgenden Mittel, um
en zu begegnen, unter der Annahme, dass die Zusammensetzung der
ısur unverändert bleibt. Beim Auftreten von Haarrissigkeit: Ver-
gerung des Gehaltes der Masse an plastischem Bindemittel unter
ichzeitiger Vermehrung des Quarzgehaltes; Ersatz eines Theiles der
Kaolin stammenden Thonsubstanz durch solche, welche aus plasti-
em Thon herrührt; Verringerung des Gehaltes an Feldspath; feinere
hlung des Quarzsandes und härterer Brand des Scherbens. — Beim
ftreten von Absprengungen der Glasur, Einspringen der Ränder, Ab-
en der angarnirten Theile: Vergrösserung des Gehaltes an plastischem
ıdemittel und gleichzeitige Verringerung des Quarzgehaltes der Masse;
ıatz der Thonsubstanz aus plastischen Thonen durch solche aus Kao-
ın; Vermehrung des Gehaltes an Feldspath; weniger feine Mahlung
Quarzsandes und schwächerer Brand des Scherbens.

Lassen wir ferner in einer Glasur von der Zusammensetzung
$PbO, {}^1/_2NaO)2,5Si_2$ die Menge der Flussmittel unverändert, bemessen
Gehalt an Kieselsäure derart, dass eine Reihe von Gläsern entsteht,
lche den Formeln $({}^1/_2PbO, {}^1/_2Na_2O)2SiO_2$; $({}^1/_2PbO, {}^1/_2Na_2O)2,1SiO_2$
$({}^1/_2PbO, {}^1/_2Na_2O)3SiO_2$ entsprechen, so erhalten wir Glasuren, deren
ıttbrandtemperatur etwa zwischen 600° und Silberschmelzhitze 960°
wankt. Brennt man dieselben ihren Schmelzpunkten entsprechend
Thonscherben von gleicher Stärke des Rohbrandes auf, so bemerkt
n, dass wenn überhaupt einige derselben rissefrei haften, oder auch
sprengung vom Scherben zeigen, dies diejenigen mit den höchsten
halten an Kieselsäure sind, und das Netz der entstehenden Risse um
engmaschiger wird, bez. das Absprengen nachlässt und in haarrisse-
es Haften übergeht, je niedriger der Kieselsäuregehalt wird. Mit
ıahme des Kieselsäuregehaltes n[illegible]r Ausdehnungscoefficient der
ısur ab und mit zunehmendem [illegible]lussmitteln zu. Ersetzen

wir in der Glasur einen Theil der Kieselsäure durch eine äquivalente Menge Borsäure, bilden also eine Reihe von Glasuren, deren Zusammensetzung durch die Formeln $(^1/_2PbO,^1/_2Na_2O)2,4SiO_2,0,1BO_3$; $(^1/_2PbO,^1/_2Na_2O)2,3SiO_2,0,2BO_3$ u. s. w. bis etwa $(^1/_2PbO,^1/_2Na_2O)$ $2SiO_2,0,5BO_3$ ausgedrückt sind, so werden diese Glasuren mit zunehmendem Borsäuregehalte immer leichtflüssiger und auf Scherben von gleicher Beschaffenheit, wenn Haarrissigkeit eintritt, nimmt diese mit zunehmendem Borsäuregehalt in sehr auffallender Weise ab, dagegen wächst, wenn ein Abspringen zu bemerken ist, diese Eigenschaft mit zunehmendem Borsäuregehalte. Durch Einführung von Borsäure in die Glasuren an Stelle der Kieselsäure wird somit der Ausdehnungscoefficient derselben verringert. — Wird das Bleioxyd nach einander durch Baryt, Kalk und Magnesia, Natron durch Kali ersetzt, so erhält man eine Reihe von Glasuren mit von einander abweichenden Schmelzpunkten. Als die leichtflüssigste erweist sich die ursprüngliche Bleioxyd-Natron-Glasur, dann folgt diejenige, welche Bleioxyd-Kali, Baryt-Natron, Kalk-Natron enthält, endlich die Bleioxyd-Magnesiaglasur. Ueberziehen wir den gleichen Scherben mit diesen Glasuren und brennen glatt, so zeigt sich bei allen oder einigen derselben Haarrissigkeit und die geringste Neigung zum Reissen bei der Magnesianatron-, die stärkste bei der Bleioxydnatron-Glasur, die anderen liegen in Bezug auf die Maschenweite des Rissenetzes in der Mitte. Tritt ein Absprengen der Glasur ein, so ist es am stärksten bei der Magnesianatronglasur bemerkbar und nimmt bei den anderen in der vorher aufgeführten Reihenfolge ab. — Führt man in die Glasur $(^1/_2PbO^1/_2Na_2O)$, $2,5\,SiO_2$ 0,1, 0,2, 0,3 Aeq. Thonerde ein, so rückt mit zunehmendem Thonerdegehalt der Schmelzpunkt sehr rasch in die Höhe, indem die Glasuren zugleich trübe, emailartig werden. Auf demselben Scherben aufgetragen, auf welchem die thonerdefreie Glasur haarrissig wird, zeigen sich auch die daraus gebildeten thonerdehaltigen Glasuren haarrissig, und ist in Bezug auf die Weite des Maschennetzes kaum ein Unterschied zu bemerken. Ein Thonerdegehalt der Glasuren erscheint deshalb ohne erheblichen Einfluss auf die Ausdehnung und Zusammenziehung der Glasuren bei Temperaturwechsel; dieser prägt sich vielmehr vornehmlich aus in dem Verhältniss, in welchem die eigentlichen intensiv wirkenden Flussmittel (die Monoxyde) zu Kieselsäure und Borsäure stehen. Die Thonerde nimmt auch in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen den basischen und sauren Bestandtheilen der Glasuren ein.

Soll daher der Scherben in seiner Beschaffenheit erhalten werden, so ist die Zusammensetzung der Glasur in folgender Weise abzuändern: Bei dem Eintreten von Haarrissigkeit: Durch Erhöhung des Kieselsäuregehaltes, bez. Verminderung des Flussmittelgehaltes. Die Erhöhung des Kieselsäuregehaltes findet jedoch darin eine Grenze, dass ihr Verhältniss zu den Flussmitteln nicht dasjenige eines dreifach sauren Silicats überschreitet; erscheint eine weitere Erhöhung des Kieselsäuregehaltes nothwendig, so kann dies nur unter gleichzeitiger Einführung von Thon-

rde geschehen, derart, dass durch diesen Thonerdegehalt die Säuerungsstufe unter derjenigen des dreifachsauren Silicats erhalten bleibt; andernfalls neigt die Glasur zum Entglasen. Mit einer Erhöhung des Kieselsäure- oder Thonerde-Gehaltes tritt eine Erhöhung des Schmelzpunktes der Glasur ein; ferner unter Belassung der übrigen Verhältnisse durch Erhöhung des Borsäure- auf Kosten des Kieselsäuregehaltes. Hiermit it eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der Glasur verknüpft. Schliessch durch Ersatz eines der Flussmittel mit hohem Aequivalentgewicht und dadurch niedrigem procentualen Gehalt an Kieselsäure) durch ein lches mit niedrigem Aequivalentgewicht (also höherem procentualen ieselsäuregehalt der Glasur). Hierdurch wird eine Erhöhung des chmelzpunktes der Glasur herbeigeführt. Beim Eintreten von Abrengen der Glasur, Einreissen der Ränder u. s. w.: durch Erniedrigung es Kieselsäure- bez. Erhöhung des Flussmittelgehaltes der Glasur. iese Erniedrigung findet ihre Grenze in dem Verhältniss von Kieselure zu Flussmittel, welches nicht unter das des zweifach sauren Siliates sinken darf. Enthält eine Glasur gleichzeitig Thonerde, so kann ine unter dieses Verhältniss herabgehende Verminderung des Kieselturegehaltes nur unter gleichzeitiger Verminderung des Thonerdegealtes geschehen. Durch diese Abänderung wird zugleich der Schmelzunkt der Glasur erniedrigt. Ferner unter Belassung der übrigen Verältnisse durch eine Verminderung des Borsäuregehaltes auf Kosten der ieselsäure. Hierdurch wird der Schmelzpunkt der Glasur erhöht. chliesslich durch Ersatz eines der Flussmittel mit niedrigem Aequivalentewicht (z. B. Kalk, Natron), durch ein solches mit hohem Aequivalentewicht (z. B. Baryt, Bleioxyd) und dadurch Verminderung des proentualen Kieselsäuregehaltes. Es ist damit eine Erniedrigung des chmelzpunktes der Glasur verknüpft. — Dem Fabrikanten steht somit, enn bei seinen Waaren sich Fehler zeigen, welche auf eine ungleiche usdehnungsfähigkeit von Glasur und Scherben zurückzuführen sind, ine ganze Reihe von Mitteln zur Verfügung, um denselben zu begegnen. Welches dieser Mittel er anzuwenden hat, ob eins oder mehrere zugleich, wird immer von den Umständen, namentlich davon abhängen, in welchem Maassstabe die Fehler auftreten, und inwieweit er dadurch die Grenzen erschiebt, innerhalb welcher er mit den äusseren Eigenschaften von Masse und Glasur verbleiben muss. Es folgt daraus aber auch, wie höricht das Streben vieler Fabrikanten nach dem Erwerb von Glasurrecepten ist, welche die Eigenschaft besitzen sollen, auf einem beliebigen Scherben weder Haarrisse, noch Absprengungen zu zeigen. Es gibt solche Glasuren nicht, denn es sind dieses keineswegs specifische Eigenschaften einer Glasur, sondern der gemeinsame Ausdruck der Zusammensetzung von Glasur und Scherben. — Bekanntlich haftet ein und dieselbe Glasur bei lang andauerndem und hohem Glasurbrande haarrissefrei, während sie bei kurzem und niedrigem Glasurbrande haarrissig wird; ferner tritt ein Haarrissigwerden um so leichter ein, je stärker die Glasurschicht ist. Es findet diese Erscheinung da[illegible] [illegible]rklärung,

dass die Bestandtheile der Glasurschicht nicht allein gegen einander einwirken, sondern auch auf die Substanz des sie berührenden Scherbens eine chemische Wirkung ausüben. Die Glasurschicht ist unter allen Umständen flussmittelreicher als der Scherben, der letztere meist reicher an Kieselsäure und stets an Thonerde. Es wird die chemische Wirkung der Glasur diese also kieselsäure- und thonerdereicher machen, und ihr dadurch die Eigenschaft des haarrissefreien Haftens ertheilen. Je dünner die Glasurlage, je höher das Feuer und je andauernder die Einwirkung ist, desto vollständiger wird die Anreicherung der Glasur mit Kieselsäure und Thonerde aus dem Scherben geschehen können, und wenn sie bei dicker Glasurlauge nicht durch die ganze Stärke derselben sich erstrecken sollte, so bildet sich wenigstens unmittelbar auf dem Scherben eine kieselreichere Uebergangsschicht, welche im Stande ist, die Spannung zwischen Glasur und Scherben zu mässigen.

Von den Verunreinigungen, welche in den Glasurbestandtheilen vorkommen können, werden die Salze, welche Basen mit flüchtigen Säuren enthalten, Kohlensäure, Essigsäure, Salpetersäure u. s. w. zersetzt, phosphorsaure Salze schmelzen, ohne den Glanz der Glasur zu beeinträchtigen mit dieser zusammen, nur die schwefelsauren Salze und die Chlormetalle setzen unter den gewöhnlich zu erwartenden Verunreinigungen der Glasurbestandtheile der Aufnahme durch das Glas einen grösseren Widerstand entgegen. Sie werden zwar von der Kieselsäure zersetzt, es geschieht dies jedoch keineswegs vollständig bei denjenigen Temperaturen, die für das Aufschmelzen von Glasuren meist in Betracht kommen, und es sind keineswegs immer die Bedingungen vorhanden, welche eine leichte Zersetzbarkeit der schwefelsauren Salze bedingen. Chlormetalle werden aber nur zerlegt bei Gegenwart von Wasserdampf und dieses ebenfalls bei sehr hoher Temperatur. Des Kochsalzes kann man sich durch genügendes Auswaschen der Glasur oder der Fritte entledigen, der Schwefelsäure jedoch nicht, da diese sich durch Bildung von unlöslichem schwefelsaurem Blei, Baryt oder Kalk in der Glasur meist einer Auslaugung entziehen wird. Bekanntlich kann Glas bis 3 Proc. schwefelsaures Natrium aufnehmen, erhält dann aber die Eigenschaft zu beschlagen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei Glasuren, besonders den Kali haltigen. Ferner stellt sich bei einem Schwefelsäuregehalt der Glasur ein völliges dauerndes Erblinden der Oberfläche und die Entstehung von Bläschen in der Glasur ein. Schwefelsaure Salze sind nämlich in saureren Gläsern weniger leicht löslich, als in weniger sauren, und da die Glasuren beim Aufschmelzen auf den Scherben stets Kieselsäure aufnehmen, also saurer werden, so kann leicht ein Theil der gelösten Schwefelsäure ausgetrieben werden. Es ist damit aber stets eine Gasentwickelung verknüpft, und diese bleibt dauernd kenntlich dadurch, dass sich gleichzeitig eine Schicht von Galle auf der Glasur bildet, welche das Platzen der Bläschen verhindert. Es bildet sich auf der Glasuroberfläche eine Haut, die das Platzen der Bläschen verhindert und die Glasur schaumig erscheinen lässt. Schmilzt man bei

geschehen, derart, dass durch diesen Thonerdegehalt die Säuerungs- unter derjenigen des dreifachsauren Silicats erhalten bleibt; andernneigt die Glasur zum Entglasen. Mit einer Erhöhung des Kiesel- oder Thonerde-Gehaltes tritt eine Erhöhung des Schmelzpunktes Glasur ein; ferner unter Belassung der übrigen Verhältnisse durch hung des Borsäure- auf Kosten des Kieselsäuregehaltes. Hiermit ine Erniedrigung des Schmelzpunktes der Glasur verknüpft. Schliess- durch Ersatz eines der Flussmittel mit hohem Aequivalentgewicht dadurch niedrigem procentualen Gehalt an Kieselsäure) durch ein es mit niedrigem Aequivalentgewicht (also höherem procentualen selsäuregehalt der Glasur). Hierdurch wird eine Erhöhung des melzpunktes der Glasur herbeigeführt. Beim Eintreten von Ab- engen der Glasur, Einreissen der Ränder u. s. w.: durch Erniedrigung Kieselsäure- bez. Erhöhung des Flussmittelgehaltes der Glasur. iese Erniedrigung findet ihre Grenze in dem Verhältniss von Kiesel- ure zu Flussmittel, welches nicht unter das des zweifach sauren Silicates sinken darf. Enthält eine Glasur gleichzeitig Thonerde, so kann eine unter dieses Verhältniss herabgehende Verminderung des Kieselsäuregehaltes nur unter gleichzeitiger Verminderung des Thonerdegehaltes geschehen. Durch diese Abänderung wird zugleich der Schmelzpunkt der Glasur erniedrigt. Ferner unter Belassung der übrigen Verhältnisse durch eine Verminderung des Borsäuregehaltes auf Kosten der Kieselsäure. Hierdurch wird der Schmelzpunkt der Glasur erhöht. Schliesslich durch Ersatz eines der Flussmittel mit niedrigem Aequivalentgewicht (z. B. Kalk, Natron), durch ein solches mit hohem Aequivalentgewicht (z. B. Baryt, Bleioxyd) und dadurch Verminderung des procentualen Kieselsäuregehaltes. Es ist damit eine Erniedrigung des Schmelzpunktes der Glasur verknüpft. — Dem Fabrikanten steht somit, wenn bei seinen Waaren sich Fehler zeigen, welche auf eine ungleiche Ausdehnungsfähigkeit von Glasur und Scherben zurückzuführen sind, eine ganze Reihe von Mitteln zur Verfügung, um denselben zu begegnen. Welches dieser Mittel er anzuwenden hat, ob eins oder mehrere zugleich, wird immer von den Umständen, namentlich davon abhängen, in welchem Maassstabe die Fehler auftreten, und inwieweit er dadurch die Grenzen verschiebt, innerhalb welcher er mit den äusseren Eigenschaften von Masse und Glasur verbleiben muss. Es folgt daraus aber auch, wie thöricht das Streben vieler Fabrikanten nach dem Erwerb von Glasurrecepten ist, welche die Eigenschaft besitzen sollen, auf einem beliebigen Scherben weder Haarrisse, noch Absprengungen zu zeigen. Es gibt solche Glasuren nicht, denn es sind dieses keineswegs specifische Eigenschaften einer Glasur, sondern der gemeinsame Ausdruck der Zusammensetzung von Glasur und Scherben. — Bekanntlich haftet ein und dieselbe Glasur bei lang andauerndem und hohem Glasurbrande haarrissefrei, während sie bei kurzem und niedrigem Glasurbrande haarrissig wird; ferner tritt ein Haarrissigwerden um so leichter ein, je stärker die Glasurschicht ist. Es findet diese Erscheinung darin ihre Erklärung,

dass die Bestandtheile der Glasurschicht nicht allein gegen einander einwirken, sondern auch auf die Substanz des sie berührenden Scherbens eine chemische Wirkung ausüben. Die Glasurschicht ist unter allen Umständen flussmittelreicher als der Scherben, der letztere meist reicher an Kieselsäure und stets an Thonerde. Es wird die chemische Wirkung der Glasur diese also kieselsäure- und thonerdereicher machen, und ihr dadurch die Eigenschaft des haarrissefreien Haftens ertheilen. Je dünner die Glasurlage, je höher das Feuer und je andauernder die Einwirkung ist, desto vollständiger wird die Anreicherung der Glasur mit Kieselsäure und Thonerde aus dem Scherben geschehen können, und wenn sie bei dicker Glasurlauge nicht durch die ganze Stärke derselben sich erstrecken sollte, so bildet sich wenigstens unmittelbar auf dem Scherben eine kieselreichere Uebergangsschicht, welche im Stande ist, die Spannung zwischen Glasur und Scherben zu mässigen.

Von den Verunreinigungen, welche in den Glasurbestandtheilen vorkommen können, werden die Salze, welche Basen mit flüchtigen Säuren enthalten, Kohlensäure, Essigsäure, Salpetersäure u. s. w. zersetzt, phosphorsaure Salze schmelzen, ohne den Glanz der Glasur zu beeinträchtigen mit dieser zusammen, nur die schwefelsauren Salze und die Chlormetalle setzen unter den gewöhnlich zu erwartenden Verunreinigungen der Glasurbestandtheile der Aufnahme durch das Glas einen grösseren Widerstand entgegen. Sie werden zwar von der Kieselsäure zersetzt, es geschieht dies jedoch keineswegs vollständig bei denjenigen Temperaturen, die für das Aufschmelzen von Glasuren meist in Betracht kommen, und es sind keineswegs immer die Bedingungen vorhanden, welche eine leichte Zersetzbarkeit der schwefelsauren Salze bedingen. Chlormetalle werden aber nur zerlegt bei Gegenwart von Wasserdampf und dieses ebenfalls bei sehr hoher Temperatur. Des Kochsalzes kann man sich durch genügendes Auswaschen der Glasur oder der Fritte entledigen, der Schwefelsäure jedoch nicht, da diese sich durch Bildung von unlöslichem schwefelsaurem Blei, Baryt oder Kalk in der Glasur meist einer Auslaugung entziehen wird. Bekanntlich kann Glas bis 3 Proc. schwefelsaures Natrium aufnehmen, erhält dann aber die Eigenschaft zu beschlagen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei Glasuren, besonders den Kali haltigen. Ferner stellt sich bei einem Schwefelsäuregehalt der Glasur ein völliges dauerndes Erblinden der Oberfläche und die Entstehung von Bläschen in der Glasur ein. Schwefelsaure Salze sind nämlich in saureren Gläsern weniger leicht löslich, als in weniger sauren, und da die Glasuren beim Aufschmelzen auf den Scherben stets Kieselsäure aufnehmen, also saurer werden, so kann leicht ein Theil der gelösten Schwefelsäure ausgetrieben werden. Es ist damit aber stets eine Gasentwickelung verknüpft, und diese bleibt dauernd kenntlich dadurch, dass sich gleichzeitig eine Schicht von Galle auf der Glasur bildet, welche das Platzen der Bläschen verhindert. Es bildet sich auf der Glasuroberfläche eine Haut, die das Platzen der Bläschen verhindert und die Glasur schaumig erscheinen lässt. Schmilzt man bei

gleichem Feuer die beiden Glassätze ein. $BaSO_4 + 2Na_2CO_3 + 3SiO_2 + BO_3$ und $BaSO_4 + 2Na_2CO_3 + 5SiO_2 + BO_3$, so erhält man zwei Schichten im Tiegel. Die untere Schicht besteht aus einem vollkommen klaren Glase, darauf schwimmt eine krystallinisch strahlige Masse, welche sich unter Zurücklassung von etwas Kieselsäure vollständig in Wasser löst. Die obere Schicht besteht im Wesentlichen aus schwefelsaurem Natron, die sich darunter findenden klaren Gläser müssen bei der Temperatur, bei welcher sie sich bildeten, mit schwefelsaurem Natron gesättigt sein. In der That enthielt das erstere noch 4,5 Proc., das letztere 2,1 Proc. Schwefelsäure. Das erstere entsprach in seiner Zusammensetzung einem Bisilicat, das letztere einem Trisilicat. Beide, auf einen Thonscherben aufgeschmolzen, zeigten keine glasige Schicht, sondern bildeten eine schaumige Masse, wiewohl sie vorher völlig klar geschmolzen waren. Es geht aus diesem Versuche hervor, dass einerseits die Löslichkeit der schwefelsauren Salze mit höherer Säuerung der Glasur abnimmt, andererseits eine Austreibung derselben erfolgt, wenn die Glasur Gelegenheit hat, Kieselsäure aufzunehmen. Diese Sulfate stammen theils aus dem Thon, theils aus dem verwendeten Wasser oder auch aus den Verunreinigungen der Glasurbestandtheile selbst. Es bildet sich nun bei Gegenwart von Sulfaten zunächst eine Haut auf der Glasurdecke, welche meist eine faltige Beschaffenheit annimmt; diese Haut entsteht zunächst meist an solchen Stellen der Glasurdecke, wo dieselbe dünn liegt, also rascher durch Aufnahme von Kieselsäure aus dem Scherben eine saure Beschaffenheit angenommen hat. Unter dieser Haut sammeln sich in der Folge viele kleine Bläschen, welche nicht platzen, aber sogleich zum Platzen gebracht werden, wenn man mit der Hand darüber streicht. Zugleich schneiden sie dann mit ihren scharfen Rändern Theile der Haut ab, und die Bläschen erscheinen nunmehr als feine schwarze Punkte. Nur an Stellen, wo die Glasur dick liegt, bilden sich grössere Luftblasen. Die Erscheinungen, welche mit Vertrocknen der Glasur an den Tellerrändern bezeichnet werden, sind meist auf ein Vorhandensein von schwefelsauren Salzen zurückzuführen. Die Glasur liegt an den Tellerrändern nicht nur im Allgemeinen schwächer, sondern es ist auch ihr Schwefelsäuregehalt in Folge der Zufuhr, welche aus der Masse stammt, dort ein grösserer. Die Glasur ist hier keineswegs immer in den Scherben eingesunken, und das Stück erscheint dadurch matt, sondern es liegt über der Glasur eine Schicht von „Galle“, welche sie völlig glanzlos erscheinen lässt. Erfolgt dagegen das Einschmelzen der Glasur bei zeitweise reducirender Ofenatmosphäre, so tritt sehr leicht eine Reduction der Schwefelsäure zu Schwefligsäure und damit Verflüchtigung derselben ein. Daraus erklärt sich auch, warum es möglich ist, bei der Porzellanfabrikation selbst Gyps als Glasurmaterial, wie dies an vielen Orten geschieht, anzuwenden. Das Porzellan wird normal immer mit reducirender Flamme gebrannt. Hierbei wird die Schwefelsäure des Gypses vollständig verflüchtigt bei einer Temperatur, bei welcher die Glasur noch nicht einmal in Fluss geräth, vorausgesetzt, dass die reducirende Be-

schaffenheit der Flamme lange und intensiv genug andauerte; die Glasur wird dann auch glatt ausfliessen. Ist die reducirende Wirkung der Flamme aber nicht mit genügender Intensität hervorgetreten, so verbleibt Schwefelsäure in der Glasur, die sich erst allmählich mit steigender Temperatur aus ihr entwickelt und jene Erscheinung hervorbringt, die man mit „Trichinen oder krätzig“ bezeichnet, d. h. die Glasur bekommt im Feuer nicht platzende Blasen, die aber beim Ueberfahren mit der Hand platzen und sich schwarz färben. Um eine fehlerlose Glasurschicht zu erhalten, ist es vor allen Dingen erforderlich, dass die Masse gleichmässig und blasenfrei ist. Ungleichmässige Masse, solche, welche im Rohbrande weichere und härtere Partien enthält, saugt auch von dem Glasurschlamm an den verschieden harten Stellen ungleiche Mengen auf. Blasige Masse lässt die Luftblasen, welche beim Eintauchen in den Glasurschlamm entweichen, ungleichmässig heraus und liefert eine löcherige Glasur. Auch der Grad des Rohbrandes hat einen grossen Einfluss auf die Gleichmässigkeit der Glasurlage. Scherben, welche gut und begierig das Wasser ansaugen, glasiren sich auch gut, doch ist hier auch eine Grenze gezogen. Sind die Scherben zu weich verglüht, zeigen sie eine pulverige, staubige Oberfläche, oder ist dieser Staub nicht gut abgefegt, so nehmen sie die darauf gegossene Glasur auch nur schlecht an, die Glasurschicht zeigt schon nach dem Trocknen oder im Anfange des Brennens Risse, sie rollt sich zusammen und bildet an der einen Stelle dicke Tropfen, an der anderen die Scherben von Glasur entblösst lassend. Beim Porzellan tritt durch zu schwaches Verglühen des Scherbens noch ein Uebelstand ein, das Pockigwerden desselben. Durch das Eintauchen der Geschirre in den Glasurschlamm entweicht nämlich die Luft mit Gewalt. Ist nun der Scherben sehr wenig erhärtet, so kann es vorkommen, dass sein Zusammenhang dadurch gelockert wird. Es entstehen dadurch Höhlungen, Abschilferungen und Absplitterungen im Scherben, welche, wenn auch nicht gleich bemerkbar, im Brande dadurch zu pockenförmigen Erhöhungen Veranlassung geben, dass die Luft, welche durch das Schmelzen der Glasur in diesen Höhlungen eingeschlossen wird, sich in der Hitze ausdehnt. Erfolgt das Auftragen der Glasur auf rohem Thon, wie dies bei ordinärem Töpfergeschirr, Bunzlauer Steinzeug u. A. ausgeführt wird, so muss sich der Scherben in dem Zustande befinden, in welchem er am leichtesten die Berührung mit dem Wasser ertragen kann. Es ist dies der Zustand, welchen man als lederhart oder wasserhart bezeichnet. Würde man das Glasiren auf dem trocknen Geschirr vornehmen, so würde dieses in Folge der schnellen Aufnahme von Wasser der Gefahr des Aufweichens ausgesetzt sein. In diesem Falle geschieht das Auftragen der Glasur nicht durch Absaugen des Wassers, sondern durch Eintrocknen desselben aus einem sehr dickflüssigen Glasurschlamm. Werden Farben unter der Glasur angebra[illegible] so bringen dieselben häufig auch Fehler hervor, indem sie die Ha[illegible] der Glasurdecke verhindern. Namentlich thun dies Farb[illegible] schwer von der Glasur angegriffen werden und dabei selbst [illegible]

sind, wie Chromoxyd, Kobaltoxyd-Thonerde. Solche Farben verursachen entweder ein Abblättern der Glasur oder bringen ein Zusammenwickeln der Glasur, ein Anhäufen derselben an einzelnen Stellen zu Wege. In solchen Fällen ist ein Versetzen der Farben mit Glasur, um sie zum Zusammensintern zu bringen, das richtige Gegenmittel. Das Aufbringen der Glasurbestandtheile in feingemahlenem Zustande auf den Scherben geschieht nicht allein, um dadurch eine gleichmässige Mischung der Bestandtheile derselben zu sichern, sondern auch um eine Haftung derselben an dem Scherben zu ermöglichen, da nur dann die Bestandtheile die erforderliche Haftung auch nach dem Aufsaugen und Verdunsten des Wassers erhalten, wenn sie genügend fein sind, sich gleichsam verfilzen können. Aber auch hierin kann man zu weit gehen und dadurch Schaden herbeiführen. Jemehr die Glasur nämlich gemahlen wird, um so mehr geht sie in eine Art plastischen Zustand über. Je plastischer sie aber ist, desto mehr neigt sie dazu, bereits im trockenen Zustande oder auch beim Zusammensintern zu reissen. Es entstehen durch dieses Reissen aber leicht Ablösungen vom Scherben, die Glasurschicht rollt sich an einzelnen Stellen zusammen und lässt Wulste und dicke Stellen entstehen. Dieser Fehler tritt um so mehr hervor, je dicker die Glasurlage ist.

Die Wirkung des Feuers auf die Glasurschicht beginnt keineswegs erst mit dem Augenblicke sich bemerkbar zu machen, in welchem die Glasur ihren Aggregatzustand ändert, sondern schon viel früher. Im Vorfeuer condensiren sich an Stellen des Ofens, welche lange kühl sich erhalten, Wasserdämpfe auf den Geschirren. Einerseits wird ihr dadurch Schwefelsäure zugeführt, wenn sie Kreide, kohlensaures Blei, Mennige oder andere basische Stoffe enthält, was die vorher geschilderten Folgen nach sich zieht, dann aber werden auch die Farben verändert, welche unter der Glasurschicht angebracht sind. Diese werden von dem sauren Schwitzwasser mehr oder weniger angegriffen und gelöst, es bilden sich farbige lösliche Salze von Chromoxyd, Kobaltoxydul, Manganoxyd und andere. Diese bilden zunächst einen farbigen Hof um die farbigen Stellen, während sie selbst verblassen. Die Farben treten aus, wie man es nennt. Bei starken Wassercondensationen tritt die mit farbigen Metallsalzen geschwängerte Lösung sogar auf die andere Seite der Geschirre. Man nennt dies das Durchschlagen der Farben. Steigt die Temperatur höher, so dass Wassercondensationen nicht mehr stattfinden können, so machen sich andere Erscheinungen bemerkbar. Metalloxyde, welche im Stande sind, Sauerstoff aufzunehmen und nicht basische Superoxyde zu bilden, nehmen diesen Sauerstoff aus der Feuerluft auf, um ihn nachher, wenn die Glasur in Fluss geräth, wieder fahren zu lassen. Es geschieht dies namentlich leicht beim Manganoxyd und Kobaltoxyd. [illegible]ese Sauerstoffaufnahme und Wiederabgabe hat ein Aufblähen der [illegible] zur Folge. Es tritt dies nicht blos ein, wenn kobalt- und mangan[illegible] Glasur verwendet werden, sondern [illegible] mit der Glasur zusammengefrittet

worden sind. Die hierbei entweichenden Luftblasen sind theils gross und bilden dann nach dem Platzen in der Glasur runde Wulste, theils sind sie klein und geben dann Veranlassung zur „Eierschäligkeit“. Das Chromoxyd, als Farbe angewendet, oxydirt sich, besonders dann, wenn die Glasur reich an Alkalien und Bleioxyd ist, theilweise zu Chromsäure. Dieselbe ist in erheblichem Maasse flüchtig und ertheilt den umliegenden Partien der Glasur eine gelbe Farbe. Diese Gelbfärbung kann sich auch von einem Gefässe auf ein benachbartes übertragen. Steigt die Temperatur noch höher, so kann sich ein Einfluss der Feuergase auf die bleihaltige Glasur geltend machen. Unter gewöhnlichen Verhältnissen werden bald die reducirenden Gase in der Feuerluft überwiegen, bald der Sauerstoff, d. h. es wird ein steter Wechsel von oxydirender und reducirender Beschaffenheit der Feuerluft eintreten. Ist die Feuerluft reducirend, so wird das Bleioxyd der Glasur sich in metallisches Blei verwandeln, bei oxydirender Beschaffenheit nimmt der Process den umgekehrten Verlauf, und das ausgeschiedene Blei verwandelt sich in Bleioxyd. Durch diese Bleiausscheidung wird die Glasur schwarz gefärbt. Eine einmal eingetretene Schwarzfärbung wird zwar beseitigt durch eine genügend lange Einwirkung von atmosphärischer Luft auf die Glasur, immerhin bleibt sie oft bestehen. Am leichtesten bilden sich schwarze Geschirre, wenn die Glasur anfängt zu fritten, und überzieht sich dann jedes Glasurkorn mit einer Schicht von metallischem Blei, welches im weiteren Verlaufe mit einschmilzt. Es findet hier leicht eine Reduction durch die ganze Masse der Glasur statt. Da nun der Sauerstoff nur auf die Oberfläche der Glasur einwirken kann, so wird eine so entstandene Schwarzfärbung unter der nachfolgenden Einwirkung einer oxydirenden Ofenatmosphäre nur sehr langsam wieder verschwinden. In noch nicht gesinterte Glasur kann der Sauerstoff jederzeit eindringen und eine reducirende Wirkung der Feuergase wieder rückgängig machen, in bereits geschmolzener Glasur erstreckt sich die reducirende Wirkung der Feuergase aber nur auf die Oberfläche und dringt sehr allmählich nach dem Inneren vor, sie wird also auch hier durch eine nachfolgende Einwirkung von Sauerstoff leicht beseitigt werden. Ist einmal die Glasur in Fluss gerathen, so ist damit die grösste Gefahr für ein Verrauchen derselben vorüber, es müsste denn die Einwirkung reducirender Gase anhaltend erfolgen. Ebenso gelingt es leicht, mit verrauchter Fritte eine tadellose weisse Glasur zu erzielen, wenn nur in der ersten Periode des Feuers dafür gesorgt worden ist, dass genügend Sauerstoff in der Feuerluft vorhanden ist, um das durch das „Verrauchen“ ausgeschiedene metallische Blei in Bleioxyd überzuführen. Bei nicht bleihaltigen Glasuren kann gleichfalls eine Schwarzfärbung eintreten durch Einlagerung von empyreumatischen Stoffen oder Kohle in die Glasur (vgl. S. 633), wenn beim Fritten der Glasur eine intensive Rauchbildung eintritt.

Ist der Glasurbrand zu früh unterbrochen, haben sich die kleinen Unebenheiten, welche durch die Luftblasen und das Platzen derselben entstehen, noch nicht ausgeebnet, so bezeichnet man diesen Fehler mit

„Eierschäligkeit", von der Aehnlichkeit, welche die Glasur mit Eierschalen hat. Doch nicht nur durch zu schwaches Brennen entsteht Eierschäligkeit, sondern auch häufig durch zu starkes, wenn nämlich in Folge des Gehaltes an Schwefelsäure in der Glasur in dieser nach dem Glattbrennen eine geringe Gasentwickelung Platz greift. Treten dann Bläschen vereinzelt in der Glasur auf, so nennt man die Glasur wohl auch „stippig"; platzen die Bläschen nicht im Brande, sondern erst später bei nachherigem Darüberfahren, so heisst die Glasur auch „krätzig". Es sind dies alles Erscheinungen, welche die gleiche Ursache haben. Das Krümmen und Verwerfen des Scherbens unter dem Einflusse der Glasur tritt namentlich auf bei flachen Gegenständen und zeigt sich besonders charakteristisch bei viereckigen oder ovalen Platten, die nur auf einer Seite glasirt sind. Diese zeigen sich oft muldenartig gekrümmt derart, dass die Glasurlage auf der äusseren Seite sich befindet. Der Grund der Erscheinung ist der, dass die Glasur noch völlig starr ist bei einer Temperatur, bei welcher der Scherben bereits beginnt in Sinterung überzugehen und sich zusammenzuziehen. Diejenige Seite der Platten, auf welcher die Glasurschicht angebracht war, ist durch das Starrsein der Glasur verhindert, sich zusammenzuziehen und bleibt deswegen in der Schwindung zurück. In der Regel ist die Ursache ein zu grosser Thonerdegehalt der Glasur, welcher deshalb zu mässigen ist.

Eine Abhandlung von W. Schumacher[1]) über glasirte Thonwaaren ist noch nicht beendet und kann daher erst im nächsten Jahresbericht besprochen werden.

Nach einem Commissionsbericht (von Debo Frühling, Hecht, Haase, Hehl in Hannover)[2]) über glasirte Ziegel soll der zu glasirende Ziegel an und für sich durchaus wetterbeständig und völlig frei von unzertheilten Kalktheilchen sein. Die Glasurmischung ist sehr dünn aufzutragen und dem Scherben derartig anzupassen, dass der Ueberzug mindestens frei von mit unbewaffnetem Auge wahrnehmbaren Rissen wird. Die Glasur ist aber als vollkommen nur dann zu betrachten, wenn solche auch frei von den erst mit bewaffnetem Auge wahrnehmbaren Haarrissen ist. Gegenüber diesen Anforderungen an die Güte des Scherbens und die Glasurdecken müssen alle Wünsche bezüglich der Nüancirung und Gleichmässigkeit der Glasurfarbe zurückstehen. — J. F. Rühne[3]) macht hierzu eine Reihe von Bemerkungen; seiner Ansicht nach sollen wetterfeste Ziegel keine löslichen Salze enthalten und müssen den Angriffen von kohlensaurem Wasser widerstehen, die Brandhärte derselben muss der bei der Eisbildung eintretenden Ausdehnung selbst bei sehr häufiger Wiederholung vollen Widerstand leisten können, der Ausdehnungscoefficient muss möglichst gering sein, um bei Temperaturwechsel eine möglichst geringe Bewegung innerhalb des Ziegels eintreten zu lassen. Die Masse ist daher so zusammenzusetzen

1) Sprechsaal 1882 Nr. 49 bis 52.
2) Zeitschrift des Hannover. Architekten- u. Ing[illegible]ins 1882.
3) Thonindustriezeit. 1882 S. 369, [illegible] 389.

und der Brand muss so intensiv ausgeführt sein, dass in dem Ziegel lösliche Salze nicht mehr vorhanden sein können. Die Porosität darf nicht zu gross sein, und müssen die Porenräume in dem Ziegel gleichmässig vertheilt d. h. der Ziegel muss homogen sein. Die Ziegelmasse muss möglichst wenig spröde bez. glasiger Art, sondern möglichst zähe sein und bei Glasurziegeln ist die Porosität unter Wahrung der übrigen Anforderungen besonders gering zu halten. — Denken wir uns einen im Mauerwerk sitzenden Glasurziegel zur Zeit beginnenden Frostes und nachdem die Ziegel durch anhaltenden Regen mit Wasser gesättigt sind, so ist beim Gefrieren bei dem glasirten Ziegel durch die Glasurschicht dem Eise der Austritt nach der äusseren Seite versperrt. Und doch ist es gerade diese Seite, die sonst eine Herabminderung des Druckes im Steine zulässt, da sie die einzige Seite ist, die nicht mit Körpern umschlossen ist, welche gleichfalls unter Spannung stehen, sondern die frei liegt. Der Glasurziegel wird also einer noch härteren Probe ausgesetzt, als der unglasirte, und die Folge ist leicht die Absprengung der Glasur. Dies führt zu der Erkenntniss, dass auch eine unrichtige bauliche Anordnung sonst gute Glasurziegel leicht zu zerstören vermag.

Die Rissigkeit eines Thones konnte nach Versuchen von C. Bischof[1]) durch Zusatz von Chamotte und Quarzsand beseitigt werden (vergl. J. 1881. 487).

Um nach L. W. Beck in Düffel (D. R. P. Nr. 16758) Thonwaaren sehr gleichmässig zu trocknen, werden dieselben in dem Trockenraum auf Drahtgeflecht oder durchlöcherten Platten aufgestellt und dann allerseits mit einer porösen Hülle umgeben. Diese Hülle kann durch Umschütten mit mineralischen Pulvern oder durch Umgeben mit Filz oder dergl. gebildet werden.

Der Schachtofen zum Brennen von Kalk und Ziegeln von P. Montagné in Paris (*D. R. P. Nr. 16759) hat einen kreisrunden, ovalen oder rechteckigen, gebogenen und nach unten verengten Schacht, welcher von oben beschickt wird. Durch einen Kanal wird der Mitte des Ofens, wo der Hauptbrand stattfindet, atmosphärische Luft zugeführt. Im unteren Theile des Schachtes sind Vorrichtungen zum Befördern des Abwärtsgleitens des Ofeninhaltes angeordnet, welche entweder aus 4 Reihen von Stachelrädern, aus einer Anzahl von Walzen oder aus einer Stabkette ohne Ende bestehen. Bei Anwendung von Walzen sind über den Zwischenräumen Schienen so angeordnet, dass Steine nicht zwischen die Walzen gelangen können[2]).

Bei der Befeuerungsweise zweier mit einander verbundener Schachtöfen von M. J. Sachs in Breslau (D. R. P. Nr. 19009) kann das Gas durch Kanal Ki (Fig. 142) in den Schacht S oder durch K^1i^1 in den Schacht S^1 geleitet werden, während die Luftverbindung durch x stattfindet. Die Feuerluft tritt oben im Schachtofen

1) Sprechsaal 1882 S. 157.
2) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 246 S. *515.

ein, die Feuergase entweichen oben aus Schacht S, beim Verstellen Wechselklappe W tritt aber die Luft oben in S ein, um den umge- rten Weg zu nehmen. Die Schächte werden so betrieben, dass ab- chselnd der eine befeuert wird, während in dem anderen die Ver- nnungsluft beim Durchstreichen durch die glühenden Materialien vor- värmt wird. Vor jedem Wechsel wird ein Theil des Inhalts aus dem brennenden Ofen abgezogen und dafür eine frische Beschickung auf- eben.

Bei dem Ofen zum Brennen von Thonwaaren und Kalk R. Burghardt in Tschöppeln, Kreis Sagan (*D. R. P. Nr. 16 560) jeder Feuerraum A (Fig. 143 und 144) einen weitschlitzigen, fest- enden Hauptrost a von porösen Chamotteplatten und einen eng- litzigen eisernen Nebenrost c; die schrägen Seitenwände aus Chamotte-

Fig. 142.



Fig. 143.

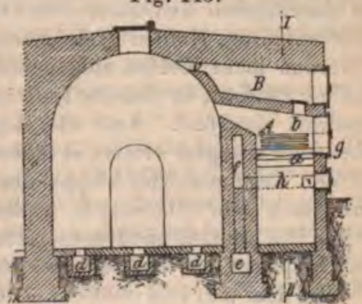
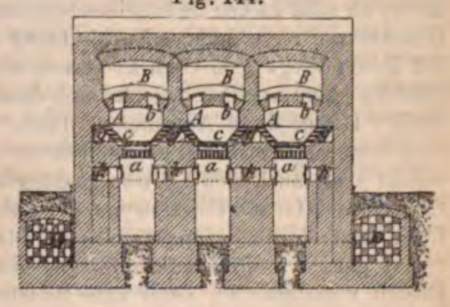


Fig. 144.



tten sind, einem Treppen- t ähnlich, mit wagrechten tenschlitzen versehen. le Feuerkammer B hat n zwei in den Feuerraum rende, durch Chamotte- tten abschliessbare Abfall- her b und steht hinten mit n eigentlichen Ofenraum rch eine Oeffnung o in rbindung. Der Ofen mit erschlagender Flamme rd unter seiner Sohle mit Abzugskanälen d versehen, welche in die iden Hauptkanäle einmünden, die sich in eine Generatorkammer D weitern, aus welcher die Gase in den Schornstein abziehen. Den euerkanälen d parallel sind in der Hintermauer des Feuerraumes uftkanäle e und f angebracht, welche durch 2 Schächte mit einander erbunden sind. Vom Kanal zweigen sich Luftkanäle h ab, welche mit Abzweigungen der einzelnen Feuerungen in Verbindung stehen, während die mit f verbundenen Kanäle g nach den durchbrochene

Chamotteplatten des Feuerraumes *A* führen. Beim Betriebe öffnet man zunächst die beiderseitigen Sohlenkanalschieber und gibt auf die engschlitzigen Nebenroste *c* kleinstückiges Brennmaterial, bis der Ofeneinsatz zu glühen beginnt. Dann werden die Nebenroste entfernt und bessere Brennstoffe in höherer Schicht auf die Hauptroste *a* gebracht und zugleich in die durch die strahlende Wärme ihrer Wände erhitzten Darrkammern *B* gefüllt; der Wassergehalt letzterer Kohle kann durch die offene Beschickungsthür von *B* entweichen; sobald aber in Folge der höher steigenden Temperatur die Entgasung der Kohle beginnt, lässt man deren Produkte durch die Oeffnung *o* in den Ofen einströmen. Ist das Feuer auf dem Rost *a* abgebrannt, so wird die im Raum *B* theilweise entgaste Kohle in die Feuerung hinabgestossen und *B* neu gefüllt. Dabei werden die Schieber geschlossen, so dass die Feuerungen jetzt als Generatoren wirken, die Gase den glühenden Ofeneinsatz durchziehen und nach dem Oeffnen der Zugschieber die grösstentheils entgasten Kohlen gleichmässig brennen. Schreitet die Glut vor, so werden mehr Kohlen aufgegeben und die Stirnwandthüren der Luftkanäle *g* geöffnet, so dass die Luft durch die Seitenschlitze und den Horizontalrost einströmt. Sind die Regeneratorkammern *D* durch die abziehenden Feuergase erhitzt, so führt man diese durch Oeffnen der Schieber und der Regeneratorluftklappe der anderen Seite durch einen Hauptkanal nach dem Schornstein, während die Verbrennungsluft durch den zweiten Hauptkanal und Regenerator geht, um durch die Kanäle *h* und *g* dem Hauptrost und den Seitenschlitzen zugeführt zu werden.

Bei dem periodischen Ofen mit Halbgasfeuerung und Wärmeregenerator von G. Mendheim[1]) ist die Gasfeuerung direkt an oder in den zu beheizenden Ofenraum gelegt, statt abgesonderte Generatoren zu wählen, um Abkühlung der erzeugten brennbaren Gase auf ihrem Wege zum Ofen zu vermeiden, wie solche bei continuirlichen Gasöfen unvermeidlich, jedoch durch deren sonstige Vortheile aufgewogen wird. Durch diese Anordnung, durch welche die Halbgasfeuerungen nach Lage und Form den gewöhnlichen Feuerungen sehr ähnlich werden, weicht man auch den Schwierigkeiten aus, welche das Anwärmen des Ofens mittels Generatorgasen oder der Uebergang von direktem Schmauchfeuer zum Vollfeuer mittels Gas bereitet, indem man die Feuerungen zuerst ganz wie direkte betreibt und mit geringem Feuer unten auf den Rosten vorschmaucht, dann zum Mittelfeuer übergeht und schliesslich zur Gasfeuerung, einfach dadurch, dass man die Brennmaterialschicht auf den Rosten von 10 bis 30 Centim. bis auf 60 oder 80 Centim. verstärkt, unter gleichzeitiger Zuführung kostenfrei erwärmter secundärer Verbrennungsluft oberhalb des Brennmaterials. Ein besonderer Entzündungs- und Mischungsraum für die Gasflamme, welcher Wärmeverluste bedingt, wird ebenfalls vermieden. Der Regenerator besteht aus grossen Steinen von etwa 50 Centim. im Quadrat Grundfläche, welche, in Säulen von 1 bis

1) Thonindustriezeit. 1882 S. 173. 191.

2 Meter Höhe auf einander geschichtet, senkrechte Röhren als Kanäle für das abgehende Feuer und zwischen letzteren horizontale Röhren für die zu erhitzende Luft besitzen. Die Steine erhalten demnach während des Brandes andauernd Wärmezufuhr, welche die Luft, einen Stein nach dem anderen durchstreichend, aufnimmt, indem sie auf diesem schlangenförmigen Wege schliesslich zu der Stelle geführt wird, wo sie mit dem Gase zusammentrifft und Flamme bildet. Diese Röhren sind durch verhältnissmässig sehr schwache Wandungen von einander getrennt, sodass das geringe Wärmeleitungs-Vermögen der Chamottemasse hier weniger in Betracht kommt; die Anordnung des Ganzen geschieht nach dem Principe des Gegenstrom-Apparates: die Feuergase strömen von oben nach unten, die Luft allmählig von unten nach oben durch den Apparat (vgl. J. 1880. 173).

Beim continuirlichen Ofen zum Brennen von Thonwaaren von J. Dunnachie in Glenboig (*D. R. P. Nr. 19 522) wird das Generatorgas durch einen Kanal unter die Ofensohle geleitet, die dem Kammerzuge folgende Verbrennungsluft tritt ebenfalls unter die Ofensohle, dann durch Schlitze über der Gasausströmungsöffnung in die nächste Kammer.

Bei dem Brennofen mit Gasfeuerung der Thonwaarenfabrik Schwandorf in Schwandorf (D. R. P. Nr. 13 263) werden die Steine abwechselnd mit von unten nach oben und von oben nach unten schlagender Flamme gebrannt. Je nach der Stellung des Doppelsitzventiles *e* (Fig. 145 bis 148 S. 628) gelangt das Gas aus dem Kanal *a* entweder in den oberen oder unteren, in der Stirnwand des Ofens ausgesparten Kanal *n* und von da in die oberen *o* oder unteren Zweigkanäle *u*. Jeder dieser Zweigkanäle ist zur Regulirung des Gases mit einem Schieber *s* versehen. Von diesen Zweigkanälen gelangt das Gas in die horizontal liegenden Gaspfeifen *p*, von welchen 3 unter der Ofensohle, 2 am oberen Ende der beiden Feuerbrücken *M* und eine über dem Scheitel des Gewölbes angebracht sind. Diese 6 Pfeifen sind in der ganzen Länge des Ofens mit zahlreichen Oeffnungen versehen, aus welchen das Gas strahlenförmig, fast senkrecht zur Richtung der Verbrennungsluft in den Ofenraum eintritt. Bei der angegebenen Stellung des Ventiles *e* tritt das Gas in den oberen Kanal *n*, gelangt durch die Zweigkanäle *o* in die 3 oberen Pfeifen und tritt, wie dies die Pfeile andeuten, theils senkrecht nach aufwärts, theils horizontal, theils senkrecht nach abwärts in den Ofenraum ein. Die Verbrennungsluft steigt hinter den beiden Feuerbrücken *M* zum Ofengewölbe empor, trifft am Kopfe der beiden Feuerbrücken, sowie am Scheitel des Gewölbes auf das in feinen Strahlen oder auch aus Schlitzen eintretende Gas, wobei die Verbrennung desselben erfolgt. Die Verbrennungsprodukte werden durch den Zug des Kamines von oben nach abwärts durch die zu brennenden Waaren gezogen, gelangen durch im Boden ausgesparte Schlitze in die Kammern *w*, von da durch entsprechend vertheilte Schlitze in den mittleren Bodenkanal *m*, theilen sich sodann nach rechts und links, gelangen in die beiden Regeneratoren *R*,

an welche sie den grössten Theil ihrer Wärme abgeben und ziehen durch die Glocken *g* in den Rauchkanal *r* und den Kamin. Sobald die Regeneratoren *R* genügend erhitzt sind, werden die Rauchventile *g* geschlossen, dagegen die 4 Ventile *z* geöffnet. Gleichzeitig wird das Ventil *e* gehoben, so dass die Verbindung des Gaskanales mit dem oberen Kanale *n* unterbrochen ist und das Gas nun durch den unteren Kanal *n* und die Zweig-

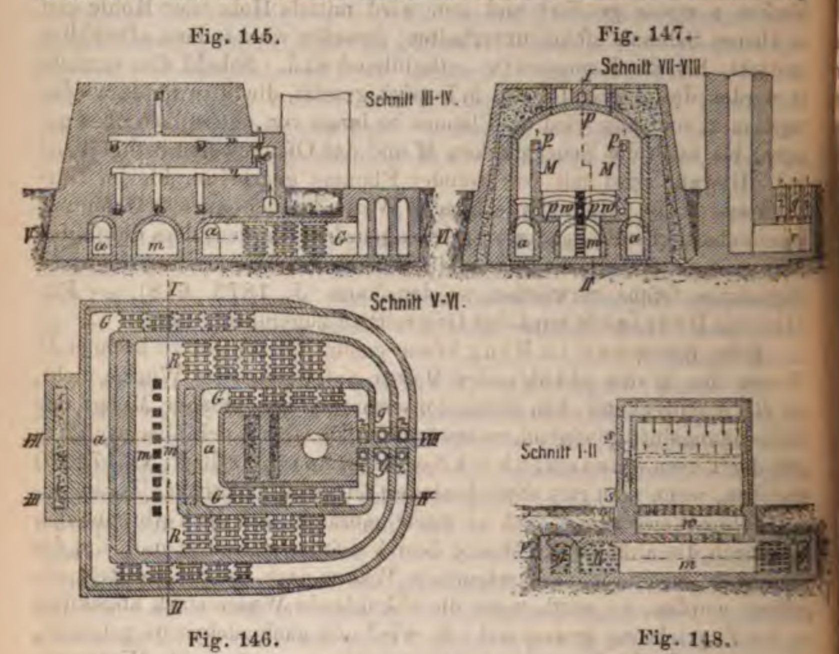


Fig. 145. Fig. 147. Fig. 146. Fig. 148.

kanäle *u* zu den 3 unteren Pfeifen geht, um in die beiden Verbrennungskammern *w* einzutreten. Die Luft geht nun durch die über den Glocken *g* geöffneten Register durch die beiden Regeneratoren *R* und die im Gewölbe des Bodenkanals *m* ausgesparten Schlitze in die Verbrennungskammern *w* und trifft daselbst hoch erhitzt mit dem Gase zusammen, wodurch eine rasche Verbrennung und sehr hohe Hitze erzielt wird. Die Feuergase gelangen durch die in der Ofensohle ausgesparten Schlitze in den Brennraum, durchziehen die Waaren von unten nach oben, theilen sich nahe am Gewölbe nach rechts und links, ziehen hinter den Feuerbrücken *M* nach den beiden äusseren Bodenkanälen *a* und gelangen von da durch die 4 Regeneratoren *G* und die geöffneten Rauchglocken *z* in den Schornstein. Sind die beiden Regeneratoren *R* abgekühlt und die 4 Regeneratoren *G* genügend erwärmt, so werden Rauchglocken und Ventile *e* wieder umgestellt. Sofort erlöschen die 3 unteren Pfeifen, während die 3 oberen zu brennen beginnen und die Feuergase dann wieder von oben nach unten durch den Brennraum ziehen u. s. f. Da

man auf diese Weise wesentlich höhere Temperaturen als mit direkter Feuerung erzielen kann, so soll sich dieser Brennofen namentlich für die Herstellung basischer Ziegel eignen (vgl. J. 1881. 512). Die Inbetriebsetzung des Ofens geschieht in folgender Weise: Sobald der Ofen voll gesetzt und die Eintragthür zugemauert ist, werden die Stirnwände der beiden Verbrennungskammern *w* weggenommen, sodann die Glocken *z* etwas geöffnet und nun wird mittels Holz oder Kohle erst ein kleines Schmauchfeuer unterhalten; dasselbe wird sodann allmählich verstärkt, bis die Kammern *w* rothglühend sind. Sobald dies erreicht ist, werden die unteren Pfeifen in Betrieb gesetzt, die Stirnwände wieder zugemauert und nun wird die Flamme so lange von unten nach oben gezogen, bis auch die Feuerbrücken *M* und das Ofengewölbe rothglühend sind. Hierauf wird mit wechselnder Flamme gearbeitet, bis der Garbrand erzielt ist. In entsprechender Weise können auch 2 Oefen mit gemeinschaftlichen Regeneratoren so angeordnet werden, dass die in den fertig gebrannten Ofen angesammelte Wärme zur Vorwärmung des frisch eingesetzten Ofens verwerthet werden kann (J. 1879. 618). — Für kleinen Betrieb[1]) wird das Gas seitlich zugeführt.

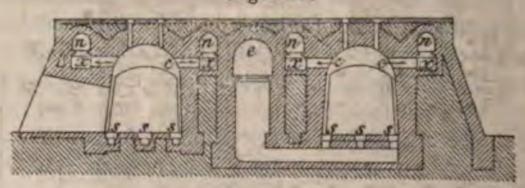
Beim Brennen in Ringöfen genügt für schwer zu brennende Waaren die in den abkühlenden Massen aufgespeicherte Wärme nicht, um die entsprechend dem Brennstoffverbrauch zunehmende Menge der Verbrennungsluft genügend zu erwärmen. Dies lässt sich aber nach Angabe der Thonwaarenfabrik Schwandorf (*D. R. P. Nr. 17 825) erreichen, wenn man mit abwechselnder Zugrichtung brennt. Ist in gewöhnlicher Weise zuerst nach vorwärts gebrannt, also die Verbrennungsluft durch die abkühlende Waare dem Vollfeuer zugeführt und sind die Feuergase durch die vorzuwärmende Waare nach dem Schornstein abgeführt worden, so wird, wenn die abkühlende Waare stark abgekühlt ist, die Zugrichtung gewechselt. Es wird nun nach rückwärts gebrannt, indem man die Verbrennungsluft durch die vorzuwärmende Waare zuströmen und die Feuerluft durch die abkühlende Waare abziehen lässt, so dass letztere von neuem erwärmt wird. Wenn man so abwechselnd längere Zeit nach vorwärts und nur kurze Zeit nach rückwärts brennt, so rückt das Feuer ebenso wie beim gewöhnlichen Ringofenbetrieb allmählich vorwärts.

Bei dem Ringofen zum Brennen von Ziegeln und Kalk von A. Gallus in Reudnitz-Leipzig (*D. R. P. Nr. 16 035) wird die nach oben steigende heisse Luft der im vollen Brande stehenden Kammer mittels Rohr *c* (Fig. 149 S. 630) nach den beiden Hitzeleitern *n* geführt, deren Verbindungen durch eiserne Glocken abgeschlossen werden können, wodurch es möglich wird, beliebige Kammern des Ofens, bei Absperrung der zwischenliegenden mittels der Glocken bei *x*, vorzuwärmen. In der vorzuwärmenden Kammer werden die Glocken *x* gezogen und durch den Essenzug die aus der Wärme abgebenden Kammer am Boden entweichen-

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1882 S. *134. 157.

den Gase genöthigt, die folgenden Kammern zu durchziehen und vorzuwärmen, bevor sie durch den Rauchsammler *e* zum Schorstein gehen. Zur gleichmässigen Schmauch- und Rauchabführung sind einzelne rostartig abgeschlossene Schmauchkanäle *s* unter der Ofensohle, statt der bisher verwendeten grösseren Sauglöcher, angebracht. Die Abdeckung

Fig. 149.



der Kanäle geschieht mittels Rollschicht, wobei je 2 nachbarliche Ziegel einen Zwischenraum von 5 Millim. lassen. Erweist sich der Zug als zu bedeutend, so kann durch Verstopfung einzelner Zwischenräume leicht eine Regulirung herbeigeführt werden. Die weitere Construktion des Ofens, die Art der Feuerung und der Betrieb gleichen den bei Ringöfen sonst angewendeten.

Der Gasringofen von A. Dannenberg in Görlitz (*D.R.P. Nr. 17654 u. 19017) besteht aus 2 Brennkanälen (Fig. 150 bis 152), welche an beiden Enden durch schmälere Kanäle *x* verbunden sind. Die Brennkanäle werden bei horizontalem Feuer durch doppelte Gitterwände *B*, bei niedergehendem Feuer durch massive Wände *A* in Abtheilungen oder Kammern getheilt, welche durch Thüren *C* zugänglich sind. Der Gassammler *D* ist bei *y* mit dem Gaserzeuger *Z* verbunden und hat im Gewölbe zwischen je zwei gegenüber liegenden Kammern eine verschliessbare Oeffnung *e*. In den Rauchsammler *E* münden oben die Schmauchabzüge *h*, unten die Sohlkanäle *F*. Von jedem Sohlkanal zweigen sich nach jeder Seite kleine Kanäle *a* und *b* ab; erstere münden bei *b* in die Kammersohle, letztere bei *m* in die benachbarte Kammer. Der rings um den Ofen laufende Hitzeleiter *J* steht mit jeder Kammer durch die Kanäle *H* und *F* mit der Sohle, durch den Querkanal *K*, die kleinen Kanäle *g* und die Mischkammer *L* mit der Decke des Ofenkanales in Verbindung. Zum Ueberleiten der Heizgase aus dem Gassammelkanal *D* nach den Mischkammern *L* werden transportable Gasleiter *M* angewendet, welche aus einzelnen Theilen zusammengeschraubt und mit schlechten Wärmeleitern umhüllt werden. Das Glockenkegelventil derselben kommt beim Betriebe jedesmal über die Ausströmmungslöcher *e* (Fig. 151) zu stehen. In den Mischkammern *L* treffen Gas und Luft zusammen, wobei die in den Verbindungsrohren befindlichen Absperrventile den Gaszufluss und die in den nach den Mischkammern *L* führenden Kanälen *g* befindlichen Ventile *i* die Speiseluftzuführung schnell und sicher für jeden einzelnen Brenner zu reguliren gestatten. Um die Feuergase gut vertheilt in die Kammern leiten zu können, werden bei

iedergehendem Feuer die cylindrischen, aus Chamotto hergestellten ;renner N angewendet, deren durch das Gewölbe ragender Theil zahleiche wagrechte Schlitze hat, durch welche die Gase strahlenförmig in

Fig. 150.

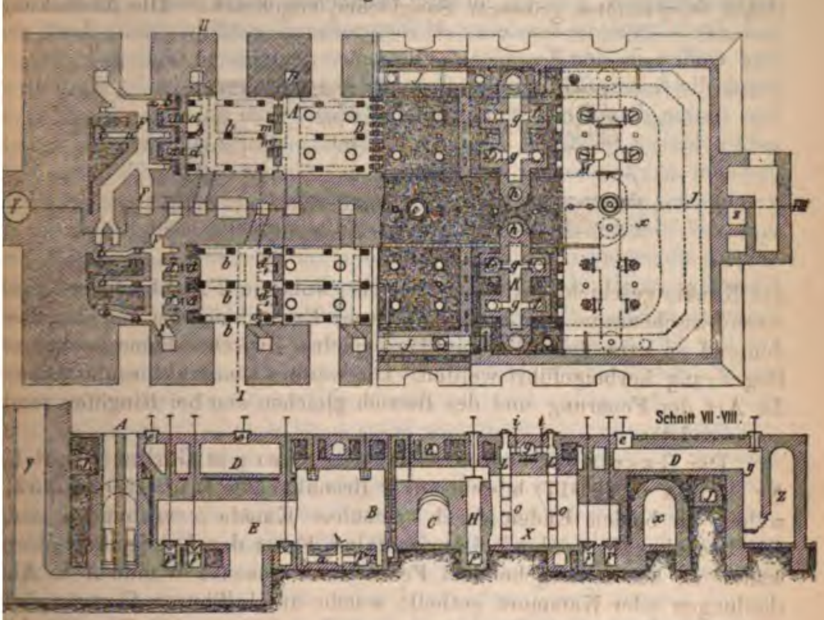


Fig. 151.

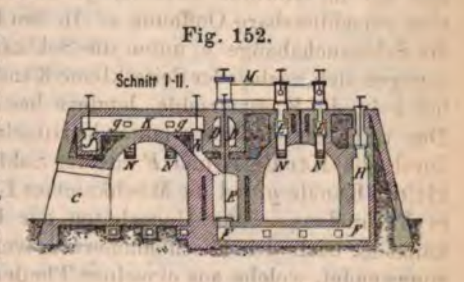
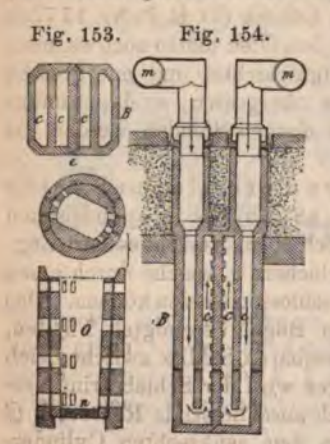


Fig. 152.

en Ofen treten. Bei horizonılem Feuer werden die Brenner) (Fig. 153 S. 632) angewendet, relche aus zwei in einander eschobenen, mit Schlitzen verehenen Chamotterohren besteen. Das innere Rohr ruht auf inem konischen Ansatze des usseren und hat an dieser Stelle zwei Verstärkungen n Fig. 153) mit je einem kleinen Falz, in welchen man mit einem geeigneten Schlüssel von oben hineingreifen kann, um das innere Rohr so zu drehen, dass sich nach jeder Seite hin 1, 2 oder 3 Schlitze decken, aus denen dann die brennenden Gase in den Ofenraum strömen. Beim Betriebe mit niedergehendem Feuer werden die besetzten Kammern durch eine geeignete direkte Befeuerung vorgewärmt. Inzwischen werden die Gaserzeuger Z in Thätigkeit gesetzt und mittels Dampfgebläse Heizgas

in den Gassammelkanal *D* getrieben. Bei der zu befeuernden Kammer stellt man den Gasleiter *M* über die Oeffnung *e* und öffnet das darin befindliche Ventil. Die in einer Abkühlkammer erhitzte Luft wird durch die Kanäle *L*, *g*, *K*, *J* bis zu der im Feuer befindlichen Kammer und durch Kanäle *K*, *g* und *L* in diese eingeleitet, wobei Ventil *i* im Kanal *g* und die Klappe im Gasleiter *M* entsprechend geöffnet sind. Luft und Gas treffen in der Kammer *L* zusammen, entzünden sich und strömen durch die feinen Schlitze der Brenner *N* als Flammen in die Kammern. Die hinter dem Feuer gelegenen Zwischenwände *A* werden durch Chamotteschieber bei *d* und d_1 abgeschlossen, um Luftzutritt zu verhindern; dagegen werden in der Zugrichtung des Feuers nur die Oeffnungen d_1 geschlossen, damit das Feuer gezwungen wird, senkrecht nach der Sohle und von hier durch die Kanäle *b*, *a*, *d* nach der nächsten Kammer zu gehen, wo es bei *m* eintritt und dieselbe in Vorglut bringt. Aus dieser Kammer werden die Feuer- bezieh. Rauchgase, sich mehr und mehr abkühlend, noch in 2 bis 3 Kammern durch die Oeffnungen d_1 geführt; aus der letzten Kammer werden sie durch die Sohllöcher *b*, Kanäle *a* und *F* nach dem Rauchsammler *E* und von diesem durch den Schornstein *Y* abgezogen. Um die frisch eingesetzte Brennwaare gut abschmauchen und vorwärmen zu können, wird jede frisch vollgesetzte Kammer an beiden Enden durch die Wand *A* oder *B* abgesperrt und werden die Ventile so gestellt, dass aus den Auskarrkammern heisse Luft durch die Kanäle *g*, *K* nach dem Hitzeleiter *J* und diesen entlang bis zur Schmauchkammer und durch deren Kanäle *H*, *F*, *a* und *b* von unten in die Kammer eingeführt werden. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe steigen ihrer Leichtigkeit halber nach oben und werden hier wiederum durch Brenner *N* und Kanäle *g*, *K* und *h* in den Rauchsammler *B* geführt. — Bei horizontaler Feuerung wird die hinter dem Feuer liegende Wand *E* mit Sand abgesperrt. Die mit Luft gemischten Heizgase werden von *L* aus in die Brenner *O* eingeführt.


Fig. 153. Fig. 154.

Da sich die zum Brennen von feuerfesten Steinen, Kalk und Portlandcement erforderliche hohe Temperatur mittels der Gasbrenner *N* und *O* nicht erzielen lässt, so will Dannenberg für diesen Zweck eine Regenerativgasfeuerung anwenden, wobei die Vorwärmung der Speiseluft direkt in den Brennern vor sich gehen soll. Diese Brenner bestehen aus ovalen oder eckigen Röhren, welche der Länge nach 1, 3 oder 5 Scheidewände *c* (Fig. 154) haben, hierdurch in 2 bis 6 breite, aber niedrige senkrechte Kanäle getheilt werden und in den äusseren Wandungen kleine Löcher oder Schlitze *e* zur Aus-

trömung der Gase haben. Die Zwischenwände und die Löcher ezieh. Schlitze sind derart angeordnet, dass, sobald die Speiseluft und ie Regeneratorgase in die äusseren Kanäle des Brenners *B* eingeführt verden, beide nach unten strömen, sich an den glühenden Wänden es Brenners hoch erhitzen und von dort in den zwei inneren Kanälen vieder nach oben steigen, wobei sie durch die senkrecht über einander iegenden Löcher nach dem Brennerraum entweichen und sich entzünden. Die Generatorgase werden zu diesem Zweck durch eiserne Gasleiter *M* nach den im Feuer stehenden Brennern übergeführt; die Speiseluft wird zuerst durch die kühlenden Abtheilungen nach den Kanälen *J* (vgl. Fig. 152) und mittels eiserner Ueberführungsröhren *m* nach den im Feuer stehenden Kammern geleitet, wo sie in die Brenner *B* eintreten. Im Uebrigen soll der Betrieb eines solchen Gasringofens ebenso sein wie bei allen continuirlich geleiteten Brennöfen. — Die Bezeichnung „Regenerativgasfeuerung" hält Ref. hier nicht für zutreffend, da die höhere Temperatur, welche die Heizgase in den Brennern erhalten, doch diesen selbst, somit der Stelle entnommen ist, an welcher die Hitze erzeugt wird, so dass nicht einzusehen ist, wie auf diese Weise eine höhere Temperatur des Ofens erzielt werden soll.

Bei dem Ofen zum Brennen von Ziegelsteinen, feinen Thonwaaren u. dgl., von A. und R. Fach (J. 1879. 623), soll nach dem D. R. P. Nr. 19 802 auch Gasfeuerung verwendet werden.

Um Thonwaaren blaugrau zu dämpfen[1]) lässt E. Müller in Küppersteg (D. R. P. Nr. 16 781) direkt Leuchtgas einwirken (vgl. J. 1881. 505), — O. Bock in Kassel (D. R. P. Nr. 19 791) Generatorgas.

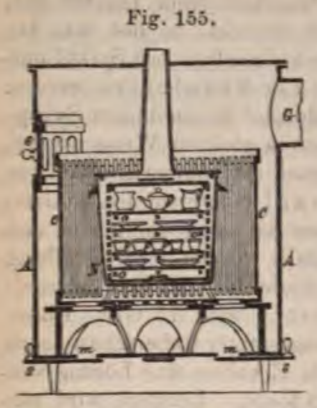
Zur Verhütung des Zerspringens gebrannter Ziegelsteine, welche Kalkstücke eingeschlossen enthalten, werden die Steine nach J. C. A. Bahr in Lübeck (D. R. P. Nr. 17 758) möglichst unmittelbar beim Ausfahren aus dem Ofen und in noch warmem Zustande in Gruben oder Behältern aufgeschichtet und mit grossen Mengen von warmem oder kaltem Wasser übergossen, so dass sämmtliche Steine unter Wasser stehen. Nach einigen Stunden werden die Steine aus dem Wasser genommen.

Der Ofen zum Einbrennen von Porzellanmalereien von A. Prévot in Bergerac (D. R. P. Nr. 18 225) hat im cylindrischen Mantel *A* (Fig. 155 S. 664) unten 4 durch Schieber *s* verschliessbare Zugöffnungen *m* und oben eine Reihe von Luftlöchern *e*, welche durch einen entsprechend durchbrochenen Schieber verschlossen werden können. Das Rauchrohr besteht aus zwei durch einen Bügel vereinigten Theilen, welche einen mittels Schiebering verschliessbaren Schlitz zwischen sich lassen. Zum völligen Abschluss des Zuges wird der Schieberring verrückt und ein Deckel auf das am Ofen sich anschliessende Rohrstück *G* gelegt. Die Brennstoffe werden zwischen dem senkrechten Cylinder-

1) Vergl. Thonindustriezeit. 1882 S. 12 und 46.

roste c und der auf Füssen ruhenden Muffel *N* eingefüllt. Diese hat einen mit Beobachtungsrohr versehenen Deckel und nimmt den aus zwei sich kreuzenden Rahmen gebildeten Muffeleinsatz auf. Diese Rahmen sind mit Löchern versehen, durch welche in passender Höhe Drähte *o* gesteckt werden, um die Böden zu tragen. — Der Ofen soll sich bewähren [1]).

Fig. 155.



Zur Uebertragung von Zeichnungen mittels Photoreliefplatten auf Thonmassen wird nach Villery und Boch in Mettlach (D. R. P. Nr. 16093) das Bild vertieft hergestellt, indem man eine Lösung von 1 Grm. Gelatine, 1 Grm. Chromsalz, 10 Grm. Wasser und etwas Glycerin oder Alkohol auf eine horizontale Glasplatte giesst, die Schicht trocknet, belichtet, dann in einem dunklen, feuchten Raum aufweicht, die nicht belichteten Stellen im Wasserbade herauslöst und die zurückbleibende Schicht in einer 20procentigen Cyankaliumlösung entwickelt. Von dieser Platte nimmt man einen Gypsabguss und bedeckt die Zeichnung mit einem Thonkuchen, welchen man dann mit der falschen Seite auf einem dem sonst glatten Gegenstande entsprechenden Modell anbringt. Das Bild ist nun erhöht. Man nimmt hiervon eine beliebige Zahl von Gypsabgüssen, bei welchen die Zeichnung ebenfalls erhöht ist und die nun zum Formen dienen. Man beginnt damit, die Hauptpartien, welche einen farbigen Ton erhalten sollen, mosaikartig mit einer dünnen Schicht von solchen Thonarten zu bedecken, welche beim Brennen die gewünschte Farbe ergeben. Dann formt man den Gegenstand fertig, indem man diese Thonschichten mit dem Theil, welcher die Hauptmasse des Gegenstandes bilden soll, überdeckt. Der Gegenstand wird nun aus der Form genommen und getrocknet, dann werden die vertieften Zeichnungen auf seiner Oberfläche mittels Haarpinsel mit flüssiger, feuerfester Farbe überstrichen, die erhabenen Stellen aber durch leichtes Abwischen von der Farbe befreit. Der Gegenstand wird schliesslich gebrannt.

Zur Darstellung von Lüstrefarben (vgl. J. 1877. 587) mittels Karbolsäure werden nach R. Kayser [2]) z. B. 10 Grm. Wismuth in Königswasser gelöst und in einer Schale bis zur dünnen Syrupdicke eingedunstet. Nach dem Erkalten setzt man 50 Grm. durch schwaches Erwärmen in warmem Wasser flüssig gemachte Karbolsäure hinzu. Man lässt es einige Stunden stehen, da bei sofortigem Umrühren und Erwärmen eine mit heftigem Aufschäumen verbundene zu energische

1) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 9 S. *329.
2) Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums 1882 S. 186.

ction eintritt. Man rührt alsdann mit einem Glasstabe tüchtig um
erwärmt einige Zeit im Dampfbade, wobei starke Entwickelung von
sauren Dämpfen stattfindet. Man nimmt die Masse vom Dampfbade,
ıld ein mit dem Glasstabe aus der Schale genommener Tropfen sich
in Nitrobenzol löst. Ist dieser Punkt erreicht, so löst man das
ıze in Nitrobenzol oder in einem Gemisch desselben mit Spiköl und
Präparat ist zum Gebrauche fertig. — Für Zinnlüstre werden
Grm. Zinn in Königswasser gelöst, eingedunstet bis zur dünnen Syrup-
ce und alsdann mit 50 Grm. Karbolsäure in gleicher Weise wie bei
ı Wismuthlüstre angegeben, behandelt; auch die weitere Präparation
die gleiche wie bei letzterem. — Für Uranlüstre werden 15 Grm.
›etersaures Uranoxyd mit 40 Grm. reiner Salzsäure übergossen und
Lösung gebracht. Die Lösung wird ebenfalls wie bei der Darstellung
Wismuthlüstre angegeben wurde, unter Zusatz von 50 Grm. Karbol-
re weiter behandelt. — Für Eisenlüstre wird 15 Grm. Eisen-
orid in reiner Salzsäure gelöst, ein etwa zugesetzter Ueberschuss durch
dunsten wieder ergänzt, so dass nach dem Erkalten eine Lösung von
Consistenz eines dünnen Syrup zurückbleibt. Letztere wird mit
Grm. Karbolsäure versetzt und dann weiter, wie bei Wismuth ange-
›en wurde, behandelt. — In gleicher Weise wie der Eisenlüstre lassen
ı noch darstellen: Manganlüstre aus Manganchlorid, Nickel- und
baltlüstre aus Nickel- und Kobaltchlorid.

Mit Steinzeugröhren aus der Fabrik von Fr. Chr. Fikent-
ıer in Zwickau wurden in der kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien
Berlin Untersuchungen angestellt, welche folgende Resultate ergaben.
ıfung auf inneren Druck:

Innerer Rohrdurchmesser	Innerer Druck bei der Zerstörung		
	Minimum	Maximum	Durchschnitt aus 5 Versuchen
100 Millim.	18 At.	21 At.	Nicht zerstört
70	20	25	22 At.
100	23	25	23,9
200	21	24	22,8
300	18	21,5	19,9

Die Bruchfestigkeit betrug im Mittel aus 5 Versuchen 136,7 Kilogrm.
1 Quadratcentim. Die Prüfung auf Wasseraufnahme ergab im
ttel aus 10 Versuchen, dass 0,028 Kilogrm. oder 2,8 Proc. Wasser
genommen wurden [1]).

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 44.

C. *Cement.*

Natürlicher Cement. Nach O. Korschelt[1]) besteht der Ackerboden von Tokio, Japan, bis zu einer Tiefe von 6 Meter aus Cementtuff. 6 Th. desselben geben mit 6 Th. Sand und 1 Th. gebranntem Kalk einen guten Cementmörtel. Der Cement kann an Stelle des theureren Portlandcementes überall da angewendet werden, wo es nicht auf grosse Härte ankommt. Der Tuffboden enthält 85 Proc. Zeolithe und Sesquioxydhydrate, 11 Mineralsand, 1,5 Thon, 1,5 Quarzsand und 1 organische Substanz.

L. Demarchi und O. Fodera[2]) besprechen das Vorkommen und die Gewinnung von Pozzolana bei Rom und Neapel. Pozzolana aus der Nähe von San Paolo hat folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	47,66
Thonerde	14,33
Magnesia	3,86
Eisenoxyd	10,33
Kalk	7,66
Wasser	7,03
Alkalien und flüchtige Stoffe	4,13
Sand	5,00
	100,00

Je nach der beabsichtigten Verwendung werden 15 bis 45 Proc. Kalk zugesetzt; zur Herstellung eines guten hydraulischen Cementes ist z. B. ein Zusatz von 18 Proc. Kalk erforderlich.

W. Berkefeld in Celle (D. R. P. Nr. 16 755) mischt zur Herstellung eines weissen, unter Wasser erhärtenden Cementes 25 Th. eisenfreien Kieselguhr und 75 Th. eisenfreie Kreide mit einer Lösung von 2,5 Th. Potasche oder Soda, formt die Masse zu Ziegeln, trocknet, brennt in Weissglut und mahlt die fertige Masse.

L. Roth in Wetzlar (D. R. P. Nr. 19 800) empfiehlt die Herstellung von Cement aus Bauxit und Hochofenschlacke. Die bei Erzeugung von Giessereiroheisen im Kokshochofen gefallene Schlacke hat darnach im Vergleich zu Cement folgende Zusammensetzung:

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 488.
2) Engineering Mining Journ. 34 S. 45.

	Cement	Hochofenschlacke
Kalk	60,05	51,62
Kieselsäure	24,31	35,12
Thonerde	7,50	9,53
Magnesia	1,17	1,58
Eisenoxyd	3,34	—
Eisenoxydul	—	0,87
Manganoxydul . . .	—	0,37
Kali	0,80	—
Natron	0,74	—
Schwefel	—	0,88
Gyps	1,82	—
	99,73	99,97

:hädlicher Bestandtheil der Schlacke erscheint der Schwefel, Schwefelcalcium vorhanden ist und beim Uebergang in den Cement ben seine Volumbeständigkeit rauben würde. Um aus der Schlacke t herzustellen, hat man demgemäss die Zusammensetzung derselben :chend umzugestalten und das darin enthaltene Schwefelcalcium dlich zu machen. Dieser doppelte Zweck wird dadurch erreicht, ie Hochofenschlacke mit Bauxit und Kalk in pulverisirtem Zu- gemischt, in Ziegel geformt und gebrannt wird. Das Brennen in den bei der Portlandcementfabrikation üblichen Oefen, am Hoffmannsche Ringöfen, statt. Zuerst wird dunkle, dann helle ut gegeben, um alle Feuchtigkeit, das Hydratwasser und die ısäure auszutreiben und einen Theil des Schwefelcalciums in felwasserstoff und Kalkaluminat überzuführen. Zuletzt wird die in scharfer Weissglut zum Sintern gebracht und die sich ergebende tschlacke in gewöhnlicher Weise zerkleinert und gemahlen.

'eber den Zusatz von Flussspath zur Rohmasse hat dmenger[1]) Versuche angestellt. Flussspath befördert zunächst ıtern des Cementes im Ofen, verbessert somit die Gleichartigkeit andes eines zum Zerfallen neigenden Cementes, bei grösserem Zu- hrt der Flussspath aber auch wieder Zerfallen herbei. Lässt man usspath völlig schmelzend wirken, so erhält man ein sehr festes :t. Bricht man jedoch mit dem Flussspathzusatz gleichmässig am ıaterial ab, und sucht nur möglichste Gleichartigkeit und blosse ıng zu erzielen, so wird der Cement mürber, und kann dies das inern erheblich erleichtern. Das Pulver hat nun mehr den :ter von Abgerieseltem von den mürben Stücken und nicht so wie neist Zerfallenes das Zarte und spec. Leichte, wie es eben bei ıem Zerfallen der Fall ist. Es unterscheidet sich also der Fluss- ladurch von anderen Schmelzmitteln, wie Diabas, Diorit, Eisen- lgl., dass man nicht durch verstärkten Zusatz die Oefen immer ıdiger zusammengebacken, bez. als einen einzigen zusammen- ıden Klumpen erhält, sondern es wird auch neben dem leichteren ı das Zerfallen befördert und die Masse mürber, welches Letztere

) Thonindustriezeit. 1882 S. 27, 35 und 65.

ja oft erwünscht ist. Dieses Befördern des Zerfallens steht grösseren Zusatzmengen hindernd im Wege. Bei Zusatz von 4 Proc. dürfte schon in den meisten Fällen im Grossbetriebe viel Pulver bei den gewöhnlich vorhandenen Zugverhältnissen entstehen. Wesentlich ist stets eine möglichst feine Vertheilung des Flussspathes und innige Mischung. Bezügliche Festigkeitsbestimmungen von mit und ohne Flussspath gebranntem Cemente gaben folgende Resultate (Kilogrm. und Quadratcentim.):

	1 Woche	1 Monat	100 Tage	150 Tage	200 Tage	1 Woche	1 Monat	100 Tage	150 Tage	200 Tage
	1 Cement : 3 Sand					Reiner Cement				
Ohne Zusatz . . .	9,5	15,5	17,5	22,0	20,0	28,0	31,0	44,0	41,5	34,0
1/2 Proc. Flussspath	11,0	14,5	19,0	19,5	24,0	21,0	35,0	35,0	38,0	37,0
1	8,0	9,5	17,0	19,5	19,0	21,0	28,0	32,5	44,5	40,5
2	6,0	8,0	16,0	16,5	19,0	18,5	23,5	30,0	32,0	29,0
4	5,5	8,0	16,5	17,5	17,5	15,0	20,0	27,0	29,5	30,5
7	4,5	7,0	12,0	15,5	16,5	14,0	18,0	25,0	27,0	26,0
10	4,5	6,5	14,0	16,0	15,0	11,5	17,0	21,0	27,0	24,0
13	4,0	6,5	13,5	16,5	16,0	12,0	18,5	24,0	29,0	22,0
16	3,5	6,0	12,5	13,0	14,0	10,0	17,0	20,0	23,0	17,0
20	3,0	5,5	10,0	12,0	12,5	8,0	14,0	16,0	16,5	20,5

Sollten weitere Versuche ergeben, dass ein geringer Flussspathzusatz dem Cement nichts schadet, so wäre diese Frage der Brennstoffersparniss und leichteren Zerkleinerung immerhin der Erwägung werth.

Beim Brennen von Cement hat Tomei[1]) den Betrieb in Schachtöfen dadurch ununterbrochen gestaltet, dass er mehrere Schachtöfen mit einander verbunden hat, um so die Wärme auszunutzen. Beim Betrieb des in Lebbin erbauten Ofens beläuft sich die Ersparniss an Koks, bei Berücksichtigung des Mehrausbringens aus dem Ofen gegen die alte Betriebsweise, auf über 30 Proc. Berücksichtigt man das Mehrausbringen nicht, nimmt man also an, dass ein gewöhnlicher Schachtofen und ein gleich grosser Circulirofen gleich viel ausgebracht habe, so würde die Ersparniss als Durchschnitt des ganzen Jahresbetriebes 27,7 Proc. betragen. Das Mehrausbringen ist aber dadurch festgestellt, dass in Schachtöfen von gleicher Grösse beim alten System 30 Lagen Cementsteine eingesetzt wurden, während beim neuen System 34 bis 35 Lagen Cemensteine in einen Ofen gingen. Der Brand ist genau derselbe wie in anderen Oefen, er ist nur gleichmässiger. Feuchte Steine werden in den Circuliröfen besser vorgeschmaucht; es finden sich daher weniger Nester oder ungares Material. Das Anhaften an den Wänden findet auch statt, bereitet dem Betriebe aber keine Schwierigkeiten. Der Ofen

1) Protokoll der Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten und der Sektion für Cement des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement am 16., 17. und 18. Februar 1882. Referent verdankt dasselbe der Güte des Hrn. A. Bernoully in Wildau.

ackt wie jeder andere Schachtofen und wird während des Betriebes von
ben controlirt, indem man mit einer Stange fühlt, ob sich Alles gleich-
nässig gesackt hat. Ist ein ungleichmässiges Sacken eingetreten, so
chliesst man das Ventil im Rauchsammler; dadurch wird die Hitze
urückgehalten und verbreitet sich mehr über die ganze Fläche. (Vgl. J.
1880. 417; 1881. 515.)

Die Zerkleinerung des Cementes mittels Walzen be-
pricht R. Dyckerhoff. Ein von Nagel u. Kaemp in Hamburg
aufgestelltes Walzensystem zur mehlfeinen Zerkleinerung des Cementes
erfordert für 100 Kilogrm. Cement einen geringeren Kraftverbrauch als
die gebräuchlichen Cementmühlen. Es wurden Mahlversuche angestellt
unter Anwendung von Mahlgängen mit Vorzerkleinerung durch Stein-
brecher und Brechschnecke, mit der Walzenmühle und, da die letzten
Feinwalzen zwar fein genug mahlen, jedoch quantitativ nicht genug
leisteten, so wurde auch ein Versuch mit Walzenmühle und Mahlgang
gemacht. Der Kraftverbrauch wurde bei jeder Probemahlung durch
Indicatorversuche bestimmt. Es ergab sich, dass der Kraftverbrauch
der Walzenmühle etwa 54, der Walzenmühle mit Mahlgang etwa 75 Proc.
der bei den Mahlgängen einschliesslich Vorzerkleinerung aufgewendeten
Kraft betrug, während der Cement bei den 3 Mahlprocessen annähernd
gleich fein war. — Heyn hat ebenfalls gefunden, dass die Walzen eine
bedeutende Kraftersparniss ermöglichen. Anfangs waren die Wellen
der Feinwalzen zu schwach, wodurch ein Vibriren, besser gesagt ein
Hämmern entstand, so dass die Walzen nicht beständig reibend an ein-
ander arbeiteten. Es sollten die Walzen die als Nachprodukt der Mühl-
steine erhaltenen harten, feinen, schwarzen Knötchen zu Feinmehl ver-
arbeiten. Dies thaten sie bei mässiger Speisung; sie hörten aber auf,
fein zu walzen, sobald man eine grössere Menge erzielen wollte, da dann
das erwähnte Hämmern eintrat und eine Menge feiner Blättchen aus den
harten Knötchen entstanden, so dass die Feinwalzen mit stärkeren Wellen
versehen werden mussten (vgl. J. 1881. 517).

Nach H. Delbrück liegt die Schwierigkeit bei den Cementmühlen
in dem Mahlen des letzten Feinsten. Jeder, welcher den Versuch macht,
seine Gänge locker zu stellen, um ein so feines Schrot zu bekommen,
dass auf dem 900-Maschensiebe 30 Proc. zurückbleiben, wird sich über-
zeugen, dass die zum Treiben erforderliche Kraft sofort auf $^1/_4$ oder
mehr heruntergeht gegen die Kraft, welche man gebraucht, wenn man
den Mahlgang zusammenpresst, um ein feines Material zu erzielen. Wenn
es gelingt, diese feinsten Mahlungen durch Walzen zu ersetzen, so wird
man damit einen grossen Fortschritt machen. Es fragt sich aber, ob
nach Beseitigung aller bisherigen Schwierigkeiten bei der Walze Nr. 4,
auf welche es hauptsächlich ankommt, da die anderen unter allen Um-
ständen vortrefflich arbeiten, durch längeren Gebrauch sich nicht eine
Abnutzung herausstellt, welche nicht ganz gleichmässig auf der Ober-
fläche stattfindet. — Nach Kaemp haben die Walzen als Concurrenz
gegen den Mahlgang nur dann Sinn, wenn die Walzen sicher bis zur

äussersten Grenze der Genauigkeit ihre einmal als richtig ermittelte Entfernung von einander und jedenfalls vollste Parallelität behalten. Diese Aufgabe ist in der That als gelöst zu betrachten; nur sind hierbei nicht die Siebe zu entbehren, welche Sicherheit geben, dass die Mahlwalzen überhaupt kein Gut von mehr als beispielsweise 1 Millim. Korngrösse erhalten. Je feiner das Gut ist, welches man zwischen die Steine gibt, um so schwieriger wird es, die Mahlgänge mit ihrer grossen Arbeitsfläche so fein einzustellen, dass sie überall genau dieselbe Entfernung behaupten und doch noch ruhig gehen. Walzen dagegen, einmal gut eingestellt, müssen, wenn sie kräftig genug gebaut und sauber gearbeitet sind, durchaus genau laufen. Wesentlich ist noch die Widerstandsfähigkeit der Walzenoberfläche. Der Gruson'sche Coquillenguss zeigt gegen einfachen Druck und gegen Schleifen so gut wie gar keine Abnutzung, ist aber widerstandslos gegen alles Hämmern und wird daher rasch gänzlich zertrümmert, so bald die Walzen in Folge des Zitterns zu schwacher Axen anfangen, auf einander zu trommeln. Ungehärteter Gussstahl ist widerstandsfähig gegen Hämmern; er hat dagegen den Fehler, dass er unter dem ständigen Walzendruck sich streckt und dass er gegen reines Schleifen wenig Widerstand bietet. Die Erfahrungen des letzten Jahres haben noch nicht genügt, um eine endgültige Entscheidung für alle einzelnen Fälle zu erlauben.

Neue Siebeinrichtungen für Cement. So lange nach A. Bernoully die Cylindersiebe nur Vorsiebe sind, ist nichts an denselben auszusetzen, da sie einen ruhigen Betrieb haben, genügend schaffen und auch bei den groben, starken Blechen von 2 bis 10 Millim. Lochung, mit denen sie bespannt werden, recht widerstandsfähig sind. Sobald sie aber fein absieben sollen, sind Bleche zu ihrer Bespannung nicht mehr anwendbar. Dieselben sind entweder bei 1 Millim. Lochung und darüber zu grob, oder sie verstopfen sich und leisten nichts, sobald man die Lochung feiner nimmt. Es bleibt daher nichts übrig, als die Feinsieber mit Messing oder Drahtgewebe zu beziehen, welches zwar ganz nach Wunsch fein herzustellen ist, sodass die Siebung durchaus normengemäss ausfällt, die Siebe leisten aber nur wenig; denn ein Cylindersieb von 7,5 Quadratm. Fläche kommt in 20 Stunden nicht über 150 Fass, d. h. für 1 Quadratm. und Stunde 1 Fass Cement. Wesentlich besser sind die von Nagel u. Kaemp construirten Rüttelsiebe, bei welchen Stahlblech von 1 Millim. Lochung angewendet wird, so dass diese Siebe weit haltbarer sind als Gazesiebe. Das Sieb wird unter einem Winkel von 45° aufgestellt. Durch diese Schrägstellung verkleinert sich die Projection des Siebbleches auf 0,5 Millim., bei steilerer Stellung sogar auf noch weniger, so dass eine durchaus genügende Feinheit der Siebung mit ihnen zu erreichen ist. Um die Siebung zu unterstützen, wird das Sieb durch 2 dahinter angebrachte Schlagräder mit minutlich 120 Umdrehungen in stetiger Bewegung erhalten. Um die Regulirung des Siebes in Bezug auf mehr oder minder feine Absiebung weiter zu fördern, sind unter dem Siebrahmen zwei durch Schrauben zu verstellende Gummi-

puffer angebracht, welche den Fall des Siebes mehr oder minder abfangen können. Die schlagende Bewegung des Siebes kann somit nach Belieben geändert werden. Schlägt das Sieb stark, so wird bei vermehrter Leistung gröberes Gut, wird es nur leise gerüttelt, hingegen feinerer Cement in geringerer Menge geliefert. Die Leistung des Siebes ist bei 0,9 Quadratm. Fläche 150 Fass in 20 Stunden, also 1 Quadratm. Fläche fast 9mal so gross als beim Cylindersiebe. Sehr angenehm ist es ferner, dass ein solches Rüttelsieb wenig Raum einnimmt und lange nicht so zum Stauben wie ein Cylindersieb neigt. Soll das Sieb als Vorsieber gebraucht bez. das Mahlgut mehrfach getrennt werden, so lassen sich sehr wohl noch mehrere über einander in dem Rahmen aufhängen. Das vom Maulbrecher oder von den Walzen kommende Gut fällt zuerst auf das grobe Sieb, theilt dort das Gröbste ab, welches nochmals auf die Walzen zurück kommen soll. Das Gut fällt dann auf das zweite Sieb und wird dort in Gries für die Gänge und Feingut sortirt. So unterstützen diese Siebe, an richtiger Stelle angeordnet, den Mahlprocess durch passende Sortirung des Gutes auf das Wesentlichste. Allein auch diese Siebe sind noch nicht so vollkommen, wie es nach dem heutigen Standpunkte der Cementfrage zu wünschen wäre. Sie geben einen normengemässen Cement von 5 bis 10 Proc. Rückstand auf dem 900- und etwa 25 Proc. Rest auf dem 500-Maschensiebe. Diese 5 und 25 Proc., also fast $^1/_3$ der ganzen Masse, hat nun aber auf die Festigkeit sehr wenig Einfluss, so dass nur $^2/_3$ der Masse brauchbar bleiben. Könnte man das zu grobe Drittel herausbekommen und noch einmal unter die Mühlsteine bringen, so würde namentlich die Sandfestigkeit der Cemente dadurch ausserordentlich gewinnen. Eine solche Feinsiebung wird aber weder mit Rüttel-, noch mit Cylindersieben bei grösseren Mengen zu erreichen sein, vielleicht aber mit dem Luftsiebe von Michaëlis (J. 1881. 516). Wie Prüssing berichtet, ist diese Maschine in Vorwohle probirt worden, sie hat sich jedoch nicht bewährt. Sie erforderte nicht nur einen grossen Kraftverbrauch, sondern nutzte sich auch so schnell ab, dass die Weiterarbeit nicht durchführbar erschien und, obgleich ein ausgezeichnet feines und wirksames Cementmehl erzielt wurde, die Maschine wieder fortgenommen werden musste. In einer schlesischen Fabrik soll sie sich jedoch zum Mahlen von Chamotte völlig bewähren. — Delbrück hat bereits seit 6 Jahren eine ähnliche, selbst construirte Maschine in Betrieb, so dass ihm weder die Idee, noch die Ausführung neu ist. Dass diese Luftsiebmaschinen die Kaemp'schen Siebe, welche ganz vorzüglich arbeiten, vollständig zu ersetzen im Stande wären, ist zu bezweifeln. Es kann aber jedenfalls eine Maschine nach diesem Prinzip construirt werden, welche leistungsfähig ist.

Die seit Einführung des metrischen Gewichtssystemes vielfach vorgekommenen Verwechslungen zwischen der Tonne Cement, worunter man bisher ein Fass von 180 Kilogrm. versteht und der Gewichtstonne von 1000 Kilogrm. haben G. Dyckerhoff veranlasst, in Anregung zu bringen, den bisher gebräuchlichen Ausdruck „Tonne“ für ein Fass

Cement durch „Fass" zu ersetzen, ein in der That sehr empfehlenswerther Vorschlag.

Die Versendung des Cementes in Säcken ist nach G. Dyckerhoff um etwa 10 Proc. billiger als die in Fässern und verdrängt daher die letztere mehr und mehr. So hat die Dyckerhoff'sche Cementfabrik in Amöneburg i. J. 1879 211000 und i. J. 1881 bereits 412000 Säcke versendet. Bei der Sackpackung ist es aber ebenso dringend geboten wie bei der Fasspackung, dass alle Cementfabriken den Säcken ein einheitliches Gewicht geben, was bis jetzt leider nicht der Fall ist, da die von verschiedenen Fabriken gelieferten Säcke 50, 57 und 60 Kilogrm. wiegen. Die Dyckerhoff'sche Fabrik gibt nun ihren Säcken das Gewicht von 70 Kilogrm. netto, weil dieses Gewicht den Maasstheil von 0,5 Hektoliter entspricht, so dass man auf der Baustelle den Cement nicht mehr auszumessen braucht. Wenn nun auch noch keine Einigung über das Sackgewicht erzielt ist, so wurde doch allgemein anerkannt, dass die Verpackung des Cementes in Säcken nur vortheilhaft sei.

H. Delbrück berichtet über die Einführung der Werthziffer bei Submissionen. Von der Ministerial-Baukommission ist im vorigen Jahre an die ihr untergebenen Stationen eine Circularverfügung erlassen worden, der zufolge künftig bei Submissionen auf Cement der Zuschlag nicht mehr blos nach dem niedrigsten Preise, sondern nach einer Combination des Preises mit der angebotenen Zugfestigkeit, der sogenannten Werthziffer, ertheilt werden soll. Demnach haben Submittenten in ihren Offerten neben dem Preise die Zugfestigkeitszahlen anzugeben, welche sie für reinen Cement nach 7 und 28 Tagen, sowie für 1 Th. Cement und 3 Th. Normalsand nach 7 und 28 Tagen zusichern. Diese Circularverfügung hat die Ministerial-Baukommission auch dem Vorstande des Vereins deutscher Cementfabrikanten zur Kenntnissnahme und Aeusserung mitgetheilt und letzterer hat darauf geantwortet, dass er die gute Absicht, der besseren Waare einen besseren Preis zu sichern, dankbar anerkennen, jedoch das Verlangen, 4 verschiedene Zugfestigkeiten zu garantiren, kaum für ausführbar und jedenfalls nicht für geeignet halte, danach eine für den Vergleich verschiedener Cemente richtige Werthziffer zu ermitteln; dies könne nur erreicht werden, wenn die geforderte Garantie auf eine Zugfestigkeitszahl und zwar diejenige für 1 Th. Cement und 3 Th. Normalsand beschränkt würde. Delbrück hat unter einer ganzen Anzahl untersuchter Cemente zufällig 3 gefunden, von denen die Sorte A mit 3 Th., die Sorte B mit 3,5 Th. und die Sorte C mit 4 Th. Sand nach 7 Tagen jedesmal 14 Kilogrm. betrug. Zur Herstellung von 1 Kubikm. Mörtel von 14 Kilogrm. Zugfestigkeit nach 7 Tagen waren erforderlich, wenn 1 Kilogrm. Cement 5 Pf., 1 Kilgrm. Sand $^1/_3$ Pf. kosten:

Sorte A = 454 Kilogrm. Cement und	1363 Kilogrm. Sand	= 27,24 M.
B = 400	1400	= 24,66
C = 357	1428	= 22,61

stet somit 1 Kilogrm. der Cementsorte A 5 Pf. oder das Fass 8,50 M., würde man für das Fass der Cementsorte B 9,59 M. bezieh. für C 71 M. bezahlen können, um in jedem Falle 1 Kubikm. Mörtel für 24 M. zu erhalten. — Lossius hebt hervor, dass die beschränkte bmission grosse Vorzüge vor der öffentlichen voraus habe. Bei dem ntlichen Verfahren muss das bisher befolgte Prinzip, dem Mindestdernden den Zuschlag zu ertheilen, nothwendig dahin führen, die eise auf das Aeusserste herunterzudrücken und durch das Veröffenthen der Submissionsresultate erstreckt sich die Wirkung der niedrigen gebote auch auf den Preisstand im freihändigen Geschäft. Die Vergung der Baukommission will dagegen dem Druck der Preise entgegenbeiten, indem sie den Qualitätsunterschied zur Geltung bringt. Die gabe von Zugfestigkeitsgarantien neben dem Preise ist allerdings eine schwerung, wird aber auch jetzt schon vielfach verlangt und soll durch nführung der Werthziffer den Anspruch auf Berücksichtigung im Preise halten. Lossius erklärt sich daher mit der Werthziffer im Prinzip verstanden, muss sich aber unter allen Umständen gegen die verlangte rantie der 4 Zugfestigkeitszahlen aussprechen, statt deren nur die eine r 1 Th. Cement und 3 Th. Normalsand nach 28 Tagen für die Erttelung der Werthziffer maassgebend sein kann, da jene 4 Zahlen eder bei ein und demselben Cement, noch bei verschiedenen Cementrten irgendwie in einem festen Verhältniss zu einander stehen. Bietet n in einer Submission eine Fabrik Cement mit 10 Kilogrm. garantirter estigkeit zu 8,70 M., eine andere mit 20 Kilogrm. zu 16 M. und eine itte mit 25 Kilogrm. zu 19,50 M. an, so würde letztere nach der erthziffer den Zuschlag erhalten müssen. Da es nun sehr zweifelhaft t, ob der letztere Cement in der That einen Mehrwerth von über den ppelten des Preises für den ersten habe, so erscheint eine gewisse Beenzung, etwa bis zu 12,5 Proc., der bei den Werthziffern zulässigen reisunterschiede erforderlich. Praktisch wird der Baumeister selten nen höheren Preisunterschied als etwa 12,5 Proc. wirklich ausnutzen önnen und auch für die Fabrikanten ist eine Begrenzung wünschenserth, um das Ueberbieten in Zugfähigkeitszahlen nicht ins Ungeheuerhe ausarten zu lassen. — R. Dyckerhoff, Bernoully u. A. immen der Werthziffer nur unter der Voraussetzung bei, dass auf die indezeit des Cementes Rücksicht genommen werde. Ausser langsamem ement werden vielfach auch Cemente von rascher, d. h. 5 bis 30 inuten, und mittlerer, d. h. 0,5 bis 2 Stunden Bindezeit verlangt, welch tztere bekanntlich nicht auf so hohe Festigkeiten in Anspruch geommen werden können wie langsam bindende, wenn sich auch nach erlauf längerer Zeit die Unterschiede ausgleichen. Soll also die Werthiffer auf die Zugfestigkeiten nach 28 Tagen bezogen werden, um mit en Normen in Uebereinstimmung zu bleiben, so darf die Bindezeit dabei icht ausser Acht gelassen werden.

Die Versammlung nimmt schliesslich folgende Sätze an: 1) Als die weckmässigste Art der Verdingung grösserer Cementlieferun

beschränkte Submission zu empfehlen. 2) Es ist wünschenswerth, dass bei Submission auf Cement der Zuschlag nicht nach dem billigsten Preise, sondern nach der günstigsten Werthziffer erfolgt. Die Werthziffer ist zu combiniren aus dem Preise und der angebotenen Zugfestigkeitsgarantie für 1 Gew.-Th. Cement mit 3 Gew.-Th. Normalsand nach 28 Tagen. 3) Sind gleichzeitig Cemente von verschiedenen Bindezeiten (langsam, mittel, rasch) offerirt, so ist bei Abwägung der Werthziffern gegen einander auf die Bindezeit Rücksicht zu nehmen. 4) Es empfiehlt sich im Interesse sowohl der submittirenden Behörde, als der Submittenten, für den Mehrpreis, welcher auf Grund der Werthziffer über den Preis des Mindestfordernden hinaus bewilligt werden soll, eine bestimmte Grenze einzuhalten, welche jedoch im einzelnen Falle je nach den Verwendungszwecken des Cementes weiter oder enger gezogen werden kann.

Die russischen Normen (vergl. J. 1881. 535) lassen nach Böhme 2 verschiedene Normalsandsorten zu und zwar regelmässig für sämmtliche Proben einen groben Sand, welcher durch Absiebung auf 60, 120 und 240 Maschen für 1 Quadratcentim. dadurch erhalten wird, dass der Rückstand auf 60 Maschen ausgeschlossen wird, dagegen die Rückstände auf 120 und 240 Maschen zu gleichen Theilen gemischt werden. Daneben wird auch ein feiner Sand benutzt, welcher durch Absiebung auf 240, 400 und 900 Maschen hergestellt wird, indem der Rückstand auf 240 Maschen ausgeschlossen wird, während die Rückstände auf 400 und 900 Maschen zu gleichen Theilen gemischt werden. Die Verwendung des feinen Normalsandes wird dadurch begründet, dass es in Russland Baustellen gibt, wo eben nur ganz feiner Sand zu haben ist. Mit Rücksicht auf die lebhafte Ausfuhr deutscher Cemente nach Russland, welche dort jetzt nach den russischen Normen zu beurtheilen sind, erschien es geboten, das Verhalten deutscher Cemente den russischen Normen gegenüber kennen zu lernen. Böhme erhielt zu diesem Zweck von dem Direktor der russischen Prüfungsanstalt, Belelubsky in St. Petersburg, russischen Normalsand beider Gattungen und von 12 deutschen Cementfabrikanten 12 verschiedene Cemente, welche er auf Abbindezeit, Temperaturerhöhung, Mahlung, Volumenbeständigkeit, sowie auf Zugfestigkeit des reinen Cementes nach 7 und 28 Tagen und eines Mörtels aus 1 Gew.-Th. Cement und 3 Gew.-Th. Normalsand für russischen feinen Normalsand mit 14 Proc. Wasser und für russischen groben Normalsand mit 12 Proc. Wasser nach 2, 7 und 28 Tagen, ferner für preussischen Normalsand mit 10 Proc. Wasser nach 2, 7, 14 und 28 Tagen untersuchte. Die Mittelwerthe dieser Untersuchungen sind in der Tabelle (S. 645) zusammengestellt. Aus den Mittelwerthen für die Zugfestigkeiten 7 und 28 Tage alter Mörtel aus 1 Gew.-Th. Cement und 3 Gew.-Th. Normalsand ergeben sich nun, wenn man mit Z_7 und Z_{28} die Zugfestigkeiten nach 7 bezieh. 28 Tagen und mit R_f den feinen, R_g den groben russischen Normalsand und mit P den preussischen Normalsand bezeichnet:

Marke	Gewicht von 1 Liter reinem Cement eingerüttelt[1])	Für syrupartige Consistenz brauchte reiner Cement an Wasser	Wasser im reinen Cement beim Abbinden auf Glas	Abgebunden in Stunden	Temperatur-Erhöhung	Beim Probenmachen war die Temperatur der Luft	Temperatur des Anmachewassers	Feuchtigkeit der Luft	Mahlung auf 900 Maschen für 1 Quadratcentim. Rückstände	5000	Wasser in den Proben für reinen Cement	Zugfestigkeit Reiner Cement nach Tagen 7	28	Zugfestigkeit in Kilogramm auf 1 Quadratcentim., Mittel aus je 5 Versuchen: 1 Gew.-Th. Cement 3 Gew.-Th. russ. feiner Normalsand 14 Proc. Wasser 2	7	28	1 Gew.-Th. Cement 3 Gew.-Th. russ. grober Normalsand 12 Proc. Wasser 2	7	28	1 Gew.-Th. Cement, 3 Gew.-Th. preuss. Normalsand. Bei E 10,5 Proc., „ F 11 „ sonst 10 Proc. Wasser 2	7	14	28	Marke
	Kilo.	%	%					%	%	%	%													
A	1,832	32,5	29,5	2 bis 2,5	6,1°	16,0°	10,6°	67	11	38	35,5	51,54	56,40	4,11	8,87	12,11	4,66	10,47	13,39	7,38	13,93	16,27	18,97	A
B	1,913	35	32	8 „ 9	3,8	15,3	10,5	69	6	32	38	47,18	57,40	3,53	7,96	10,53	4,13	8,49	11,99	6,30	14,28	15,71	17,51	B
C	1,622	38	35	5 „ 6	1,2	17,8	9,6	68	2	14	41	34,40	40,46	2,42	6,81	11,53	3,99	8,78	15,07	6,66	14,49	18,85	20,76	C
D	1,872	33	30	2 „ 2,5	5	16,5	10,8	70	6,6	28	36	54,78	60,82	3,66	6,33	11,61	4,79	9,41	13,02	6,94	16,44	18,79	22,30	D
E	1,623	37	34	7 „ 8	2,2	15,7	10,2	68	1,2	12	40	41,82	50,02	4,82	8,64	12,82	5,23	10,77	14,97	7,58	14,91	21,79	24,03	E
F	1,546	41	38	7 „ 8	1,4	18,0	11,3	67	4,4	16	44	29,25	39,85	2,98	5,30	9,51	3,09	6,10	11,36	4,13	10,42	15,57	17,28	F
G	1,771	35	32	6 „ 7	1,5	17,5	11,0	67	2,2	8	38	68,30	74,70	6,55	15,03	18,64	7,06	16,31	19,93	11,78	24,91	25,97	30,62	G
H	1,683	33	30	6 „ 7	2,0	15,5	10,4	70	3,2	16	36	53,23	62,84	4,42	9,80	15,35	6,21	11,06	17,36	8,02	18,96	22,39	25,53	H
I	1,721	36	33	10 „ 11	3,8	17,0	11,2	66	16,8	32	39	43,66	60,69	5,39	8,03	11,45	5,99	9,40	13,19	9,36	15,49	18,99	21,71	I
K	1,958	33	30	7 „ 8	1,4	15,2	10,6	66	9,2	32	36	46,31	64,23	4,34	8,27	12,22	5,78	9,72	13,22	7,97	17,83	19,21	21,61	K
L	1,954	33	30	6 „ 7	1,5	17,6	11,0	67	8,4	32	36	43,91	61,19	3,62	6,28	9,91	4,37	7,61	11,23	6,17	13,02	15,49	18,61	L
M	1,768	34	31	5 „ 5,5	1,8	17,5	10,8	67	4,6	24	37	38,72	49,42	3,58	6,80	9,94	4,13	8,91	13,03	6,51	14,92	19,51	21,89	M

1) Es wog im Mittel aus je 5 Versuchen im eingerüttelten Zustande:
1 Liter feiner russischer Normalsand 1,555 Kilogrm.
1 „ grober „ „ 1,598 „
1 „ preussischer „ 1,562 „

$$Z_7 = \frac{\Sigma}{12} \begin{cases} Rf : P = 6{,}172 : 12 = 0{,}514 \\ Rg : P = 7{,}287 : 12 = 0{,}607 \\ Rf : Rg = 10{,}015 : 12 = 0{,}835 \end{cases}$$

und hieraus folgen abgerundet für die 7-Tag- bezieh. für die 28-Tag-Zugfestigkeiten nachstehende Verhältnisse:

$$\begin{array}{lll} & Z_7 & Z_{28} \\ Rf = & 0{,}52\ P \text{ bezieh.} & 0{,}56\ P \\ Rg = & 0{,}61\ P \quad " & 0{,}64\ P \\ Rf = & 0{,}84\ Rg \quad " & 0{,}87\ Rg \end{array}$$

Das Verhältniss der $\frac{\text{28-Tag-Zugfestigkeit}}{\text{7-Tag-Zugfestigkeit}} = \frac{Z_{28}}{Z_7}$ findet sich zu $Z_{28}Rf = 1{,}52\ Z_7Rf$ und $Z_{28}Rg = 1{,}46\ Z_7Rg$ und $Z_{28}P = Z_7P$.

Man ersieht nun, dass die aufgestellten Beziehungen in den Stand setzen, die für langsam bindende deutsche Cemente ermittelte Zugfestigkeit für 7 bezieh. 28 Tage alte Normenproben ziemlich schnell die russischen Normen zu finden und auch umgekehrt. Ebenso ist die Ableitung der betreffenden Normenzugfestigkeiten für feinen russischen Normalsand leicht zu bewirken. Die zuletzt angegebenen Beziehungen dienen zur Herleitung eines Ueberschlages für die zu erwartende 28-Tag-Normenzugfestigkeiten aus den 7-Tag-Ergebnissen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass diese Beziehungen nicht für jeden langsam bindenden Cement vollen Anspruch auf Genauigkeit machen können, indem die 12 Werthe, aus welchen sie als Mittelwerth gezogen wurden, unter sich und namentlich bei den Quotienten für Z_7 in einigen Fällen etwas schwanken.

Einfluss der Menge des Wasserzusatzes bei Ermittelung der Bindezeit des Cementes. Nach Heintzel ergab ein Cement, mit 33 1/3 Proc. Wasser angemacht, eine Bindezeit von 9 1/4 Stunden, mit 30 Proc. 7 1/4 Stunden, mit 26,5 Proc. 4 Stunden, mit 23,3 Proc. 37 Minuten und mit 20 Proc. 4 Minuten. Nun sagen die Normen zwar, dass man einen steifen Brei machen und der gegossene Kuchen an den Rändern dünn ausfliessen soll. Die dadurch bestimmte Menge Wasser kann aber wechseln. Die Verschiedenheit wird bei 3 Procent mehr oder weniger Wasser schon so gross, dass während der Mörtelbrei noch gleich schlank aus der Kelle herausgeht und der Kuchen noch nicht auffallend dickere oder dünnere Ränder zeigt, die Abbindezeiten schon bedeutend abweichen. Nur wenn die Menge des Anmachewassers vorher bestimmt ist, wird man an 2 Orten bei demselben Cement dieselbe Abbindezeit finden. Die Schwierigkeiten, eine bestimmte Menge Wasser fest zu stellen, liegen nach H. Delbrück bekanntlich darin, dass die Cemente ganz verschiedener Mengen Wasser bedürfen, um gleichmässig flüssig zu sein. Der Werthmesser des Wasserzusatzes kann also nicht im Gewicht gesucht werden, sondern wir müssen noch einen Flüssigkeitsmesser gewissermaassen erst erfinden, welcher eine gleichmässige Flüssigkeit des Cementbreies ermöglicht.

Nach A. Bernoully dürfte die Construktion eines solchen Flüssigkeitsmessers seine Schwierigkeiten haben; auch die Bestimmung, was

syrupartige Consistenz ist, erscheint nicht leicht. Man kommt wohl am einfachsten dadurch zu einem Resultat, dass man die Proben mit einem Ueberschusse von Wasser anmacht, welcher für alle Verhältnisse genügt, z. B. $33^1/_3$ Proc. Wasser, und danach die Bindezeiten bestimmt; so hat man wenigstens stets bestimmte Verhältnisse, die unter einander in Vergleich zu ziehen sind. Bei der Bestimmung der Bindezeit ist weiter zu beachten die Verdunstung des Anmachewassers, welche speciell in der Sommerzeit bei flach ausgegossenen Proben sehr mitspricht. Bernoully macht daher seine Proben auf Abbinden stets in einem kleinen, mehr hohen, als breiten Glase an und schliesst dadurch die Verdunstung aus. — Dyckerhoff hält dieses Verfahren nicht für richtig; denn, wenn man den Cement von der Luft abschliesst, so entspricht dies nicht der Praxis und er bindet auch anders ab. — Herzog hat bei Anfertigung einer grossen Platte eine ganz bedeutende Temperaturerhöhung wahrgenommen und wurde daher die Temperaturerhöhung bestimmt, welche der Cement beim Abbinden ergibt. Der hierzu verwendete Cement hatte eine Temperatur von 13,4°, das Wasser eine solche von 13,6° und nach dem Einrühren zeigte der Brei eine solche von 14,0°. Nach 15 Minuten war das Thermometer auf 15,2° gestiegen, nach 30 Minuten zeigte dasselbe 15,0°, nach 1 Stunde 30 Minuten 14,0° und nach 3 Stunden 30 Minuten 13,0°, worauf es stehen blieb. Die grösste Temperatursteigerung betrug daher 1,6 bis 1,8°. Erwähnt sei noch, dass die Abbindezeit des Cementes etwa 7 Stunden betrug. Zur Aufklärung der bei dem Stampfen der Platte beobachteten bedeutenden Temperatursteigerung wurden nun Versuche gemacht mit Cement, welcher mit so viel Wasser durchgearbeitet war, dass er wie frisch gegrabene Erde zusammenballte. Derselbe wurde in zwei vorhandene hölzerne Kästen von Würfelform von 10 und 20 Centim. Seite eingeschlagen und hierbei die Temperaturerhöhung im Inneren der Formstücke von Zeit zu Zeit bestimmt. Es wurden bei dem Würfel von 10 Centim. Seite etwa 9 Kilogrm. Cement von 13,5° mit dem benöthigten Wasser von 13,5° angemacht und eingestampft.

Gleich nach dem Einstampfen war die Temperatur des Cementwürfels	16,0°
nach 30 Minuten	17,0
„ 1 Stunde 10 Minuten	17,5
„ 4 Stunden	18,0
„ 5 „	18,5
„ 5 „ 50 Minuten	20,0
„ 6 „	23,5
„ 6 „ 5 Minuten	26,0
„ 6 „ 30 „	27,0
„ 6 „ 45 „	29,0
„ 7 „ war das Maximum erreicht	= 29,5°

Das Thermometer fing jetzt an zu fallen und zeigte nach 8 Stunden wieder 26,0°.

Bei dem Würfel von 20 Centim. Seite waren etwa 32 Kilogramm Cement von 13,4° mit Wasser von 13,6° zur Verwendung gekommen:

Gleich nach dem Einstampfen betrug die Temperatur	19,0°
nach Verlauf von 1 Stunde 30 Minuten	20,5
„ 2 Stunden 30 Minuten	22,0
„ 3 „ 30 „	22,5
„ 4 „ 30 „	24,0
„ 5 „	32,0
„ 5 „ 30 Minuten	38,0
„ 6 „ 30 „	43,5
„ 7 „	44,0
„ 7 „ 30 Minuten	44,0
„ 8 „	45,0
„ 8 „ 30 Minuten war das Maximum erreicht =	45,5
„ 9 „ 30 „ war die Temperatur gesunken auf	45,2
„ 10 „ 30 „ „ „ „ „ „	45,0
„ 11 „ „ „ „ „ „	44,5
„ 11 „ 30 Minuten „ „ „ „ „	44,0°

u. s. f.

Es war bei dem Würfel von 10 Centim. Seite die Temperatur der Mischung um 16,0° und bei dem Würfel von 20 Centim. Seite die Temperatur der Mischung um 32,0° beim Abbinden gestiegen, d. h. die Temperatursteigerung in beiden Würfeln verhält sich wie 1 : 2, d. h. wie die Würfelseiten. — Bekanntlich wird bei vielen Submissionsbedingungen vorgeschrieben, dass der Cement beim Abbinden keine grössere Temperaturerhöhung zeigen darf als höchstens 3 bis 5°. Ist nun die Menge des zu solcher Bestimmung zu verwendenden Cementes nicht genauer angegeben, so können bei Verwendung grosser Mengen die grössten Zahlen erhalten und untadelhafte Cemente als unbrauchbar beanstandet werden.

Anfertigung der Normenproben (vergl. J. 1881. 527). A. Bernoully bespricht die Angriffe Erdmenger's auf die Normen, welcher ihnen den Vorwurf macht, dass sie die Individualität der einzelnen Cemente nicht genügend berücksichtigen und die Prüfung mehr den langsam bindenden Cementen entsprechend behandeln (vgl. J. 1880. 500). Er macht namentlich den Vorschlag, dass beim Prüfungsverfahren nicht 10 Proben auf einmal, sondern nur je 4 angemacht und dass die Proben mit festem Trockengewicht von 140 Grm. eingeschlagen werden sollen. Es ist richtig, dass bei schnell bindenden Cementen die Zeit, welche 10 Probekörper zum Anmachen erfordern, eine zu lange ist. Vom Zumischen des Wassers zum Cement bis zum Einklopfen der Proben vergeht, speciell bei ungeübter Hand, immerhin eine Zeit von 10 Minuten. Bindet ein Cement schon in dieser Zeit ab, so müssen die Sandproben dadurch geschädigt werden. Schlägt man von einem solchen Cement 10 Proben hinter einander ein und vergleicht die gefundenen Festigkeitszahlen, so wird man sehen, dass die späteren Proben zurückgehen, also beim Anmachen verdorben sind. Bei einer kommenden Revision der Normen könnte dieser Punkt in Rücksicht auf schnell bindende Cemente wohl bemerkt werden. Langsam bindende Fabrikate werden dadurch nicht geschädigt und schnellere vor Nachtheil bewahrt. Bezüglich der zweiten von Erdmenger vorgeschlagenen Abänderung, die

Proben nicht wie bisher frei einschlagen zu dürfen, gleichgültig, wieviel Masse in die einzelnen Formen eingeht, sondern die Probekörper mit einem festen Trockengewicht anzumachen, ist bekannt, dass eine fest eingeschlagene Probe, welche mehr Masse in sich hat, höhere Festigkeit gibt als eine lockere Probe. Solche Unterschiede, welche 5 bis 10 Grm. auf 100 Grm. Trockengewicht mehr oder minder betragen, können theils absichtlich durch übermässiges Einschlagen hervorgerufen werden, theils haben sie ihren Grund in einer Flüchtigkeit und Ungenauigkeit des Prüfenden. Es sind die Unterschiede, welche bei der Prüfung der Cemente nach den Normen an verschiedenen Stellen und von verschiedener Hand vorkommen, zumeist auf diesen Grund zurückzuführen. Auszuführen ist die Anfertigung der Probekörper mit festem Trockengewicht ganz leicht. Sollen 4 Proben z. B. je 140 Grm. Trockengewicht haben, so wiegt man 140 Grm. Cement ab, nimmt hierzu 3mal 140 Grm. Sand, setzt darauf 10 Proc. oder 56 Grm. Wasser zu und mischt die Masse durch. Man legt die 4 Formen neben einander, füllt je einen Löffel in dieselben ein, drückt die Masse mit dem Finger an, füllt den 2. und 3. Löffel nach und vertheilt die Masse gleichmässig, so dass sie genau in die 4 Formen hineingeht. Mit einem Pinsel wird das Ueberschüssige zusammen gefegt, gleichfalls auf die Formen vertheilt und eingedrückt bezieh. eingeklopft. Dieses Verfahren hat den Fehler, dass die Mörtelausgiebigkeit der einzelnen Cemente eine so verschiedene ist, dass die Formen auch bei ganz richtiger Arbeit in ungleicher Weise gefüllt werden. Das ungleiche Verhalten der Cemente in dieser Beziehung kann zwar verschiedene Ursachen haben; im Allgemeinen dürften jedoch hart gebrannte, langsam bindende Cemente, welche weniger Wasser erfordern, die Formen ungenügend füllen, so dass das Einklopfen und Andichten der Proben nach dem zeitigen Prüfungsverfahren fortfällt. Leicht gebrannte, schnell bindende Cemente hingegen, welche mehr Wasser erfordern, werden mehr Mörtel ergeben und kaum in die Formen hineingehen, so dass man längere Zeit schlagen muss, um die Formen abstreichen zu können. Die ersteren langsam bindenden Cemente werden also offenbar durch das Erdmenger'sche Prüfungsverfahren geschädigt, wohingegen die schnell bindenden Cemente gefördert werden. Den langsam bindenden Cementen würde vielmehr ein Trockengewicht von 145 Grm. entsprechen, wohingegen für schnell bindende Cemente 135 Grm. genügen könnten. Nicht zu vergessen ist ferner, dass bei den Normen in dem festen 10procentigen Wasserzusatz schon ein Correctiv für die Ungleichheit der Prüfungsverhältnisse zwischen schnell und langsam bindenden Cementen liegt. Langsam bindende Cemente könnten mit weniger Wasser auskommen, werden sich also nicht so fest einschlagen wie die schnell bindenden Cemente, welche beim Einschlagen mehr Widerstand geben und festest einzudichten sind. Um nun ein Bild davon zu geben, welchen Einfluss das eine und andere Prüfungsverfahren auf die Festigkeitsresultate ausübt, prüfte Bernoully 9 Cemente aus den verschiedensten Gegenden Deutschlands, deren Bindezeit für einen Zusatz von $33^1/_3$ Proc. Wasser

bestimmt wurde. Die Proben wurden vor dem Zerreissen abgetrockı gewogen und stehen in nachfolgender Tabelle die betreffenden Ge (*g*) über den Festigkeitszahlen (*f*). Die 28-Tage-Proben wurden rein, sowie mit 3 Th. Sand zur Controle des Trockengewichtes

Probe	Siebrückstände auf dem		1 Liter lose geschüttet wog	Bindezeit mit $33^1/_3$ Proc. Wasser	Die Form war bei Erdmenger's Probe gefüllt		Die Proben wogen nach 7 Tagen und hatten eine Festigkeit			Die Proben nach 28 Ta hatten eine keit	
	900-Maschensieb	5000-Maschensieb					rein	3 Th. Sand nach den Normen	3 Th. Sand nach Erdmenger	rein	3 Th. Sand nach den Normen
1	1,60	13,00	1,030	über 10 St.	ganz	*g*	151,6	160,7	152,6	153,3	158,8
						f	42,6	16,6	15,4	44,5	21,2
						t	—	—	—	125,0	144,5
2	0,40	10,20	1,100	etwa 10 St.	ganz	*g*	154,0	157,5	152,1	153,6	158,5
						f	32,7	12,5	10,7	36,4	15,8
						t	—	—	—	124,5	144,5
3	5,80	24,00	1,215	etwa 10 St.	schwach	*g*	153,9	153,6	151,3	156,5	157,4
						f	39,0	11,9	11,5	49,4	19,3
						t	—	—	—	127,2	143,0
4	11,00	24,80	1,210	etwa $2^1/_2$ St.	ganz	*g*	160,6	153,7	152,2	159,7	155,5
						f	33,7	11,6	11,8	38,8	15,2
						t	—	—	—	130,2	140,0
5	5,50	24,00	1,260	etwa 8 St.	schwach	*g*	166,3	159,0	152,7	165,3	158,5
						f	40,0	11,1	10,0	44,6	16,2
						t	—	—	—	135,3	145,0
6	1,20	7,50	1,075	4 St.	schwach	*g*	148,5	159,0	150,8	151,6	159,7
						f	21,9	10,9	10,5	36,0	20,4
						t	—	—	—	134,2	144,7
7	9,50	28,20	1,260	etwa 10 St.	stark	*g*	151,5	155,3	152,2	153,7	153,7
						f	26,3	8,6	9,5	42,3	12,9
						t	—	—	—	133,0	137,5
8	14,20	21,50	1,240	etwa 10 St.	stark	*g*	153,3	152,2	151,7	156,7	155,7
						f	23,6	7,8	8,5	35,3	11,5
						t	—	—	—	126,5	139,5
9	7,50	16,50	1,240	$^1/_3$ St.	stark	*g*	156,7	152,1	153,5	158,7	154,5
						f	21,5	4,7	4,6	31,1	7,8
						t	—	—	—	129,0	137,0

glüht. Die Cemente sind nach der Festigkeit geordnet, welche die proben nach der Normenprüfung in 7 Tagen zeigten. — Leider die Cemente überwiegend langsam bindend, so dass der Unter zwischen ihnen und den schnell bindenden nicht so scharf herv Immerhin ist jedoch zu ersehen, dass die Festigkeit der ersteren das Erdmenger'sche Verfahren leidet, wohingegen dies be schneller bindenden Cementen eher umgekehrt der Fall ist. Einig

Cemente, z. B. Probe 7 und 8 waren nur künstlich langsam bindend gemacht und sind so die Unregelmässigkeiten der Versuchsreihe zu erklären. Immerhin ist der Unterschied zwischen der Prüfung nach den Normen und dem Erdmenger'schen Verfahren kein allzu grosser. Der beste und schlechteste Cement charakterisirt sich nach der einen wie nach der anderen Methode in gleicher Weise und weichen nur die Zwischenglieder ab. — Erdmenger will den Werth seiner Veränderung speciell darin sehen, dass Fehler von ungeübter Hand dadurch mehr vermieden werden. Bernoully hat diese Ueberzeugung bei seinen Versuchen nicht gewinnen können und scheinen die Fehler, welche aus ungleichem Gewicht und ungenauem Andichten der Proben stammen können, nach dem einen wie dem anderen Verfahren gleich zu sein. Einen Grund, die mit vieler Mühe geschaffenen, von der Regierung und den Behörden angenommenen und zur allgemeinen Gültigkeit erhobenen Normen abzuändern, kann man also in den Erdmenger'schen Vorschlägen nicht ersehen. — Erdmenger behauptet, dass Probekörper, nach dem Einschlageverfahren der Normen durch verschiedene Personen hergestellt, bei demselben Cement leicht stark abweichende Festigkeitszahlen liefern, weil dieselben verschieden dicht ausfielen, und verlangt nun, dass man an verschiedenen Stellen mit dem Cement Probekörper von gleichem Gewicht herstellen und hierzu in der Weise verfahren möge, dass ein bestimmtes Mörtelgewicht gleichmässig in 5 Formen, ohne einzuschlagen, vertheilt werden soll. Diese Gleichmässigkeit wird nach Erfahrungen von R. Dyckerhoff nur erzielt, wenn in jede einzelne Form von dem angemachten Mörtel gleich viel eingewogen wird. Abgesehen davon, dass ein solches Verfahren ziemlich zeitraubend sein würde, werden dabei auch keineswegs genauer übereinstimmende Zahlen der einzelnen Bruchgewichte erhalten als nach den Vorschriften der Normen. Dass bei demselben Cement überall gleich schwere Probekörper erzielt werden sollen, ist allerdings eine ganz berechtigte Forderung, ist ja auch in den Normen (Motiv zu Punkt VI) gesagt, „dass bei der Prüfung desselben Cementes Probekörper von gleicher Dichte hergestellt werden sollen" (J. 1877. 610). Diese Gleichmässigkeit wird aber bei dem Normenverfahren in der That erreicht und hat Dyckerhoff z. B. mit seinem Cement seit Jahren ein Gewicht von 152 Grm. gefunden, wenn die Probekörper nach dem Abbinden aus der Form genommen werden, sofort nach Anfertigung etwa 2 Grm. mehr. Dass aber alle Cemente nach dem Normenverfahren Probekörper von gleichem Gewicht ergeben sollen, ist nicht richtig. Vielmehr weichen diese Gewichte etwas bei Cementen verschiedener Mahlung von einander ab, und zwar fallen dieselben um so höher aus, je feiner das Korn des Cementes ist, wie folgende Tabelle (S. 652) zeigt[1]:

1) Alle Probekörper ergaben procentisch denselben Wassergehalt und wurden sämmtlich in ein und derselben Form angefertigt, ausgenommen bei Cement D. Cement F war durch ein 5000-Maschensieb abgesiebt.

Cementsorte	Einzelgewichte der Probekörper in Gramm					Durchschnitt	Rückstand auf dem 900-Maschensieb
A	152,7	152,3	152,6	152,2	152,0	152,4	16,0 Proc.
B	153,0	153,5	153,4	152,5	153,1	153,1	11,0
C	152,0	153,7	154,3	153,6	154,0	153,5	4,0
D	153,6	154,8	153,5	154,1	156,4	154,5	2,0
E	155,1	155,0	154,5	155,7	—	155,1	1,0
F	158,3	157,2	157,1	157,7	157,0	157,5	0

Dass dieses höhere Gewicht bei feinerem Cement nicht durch das Einschlageverfahren hervorgerufen, sondern durch die Natur des Cementes bedingt wird, geht daraus hervor, dass Würfel von 10 Centim., welche aus mauergerechtem Mörtel hergestellt und sich selbst überlassen werden, bei feinem Cement ebenfalls höhere Gewichte ergeben als bei gröberem. An 4 verschiedenen Orten hergestellte Probekörper wogen 153,9 bis 151,7 Grm. Daraus ergibt sich, dass bei richtiger Ausführung der Normenprobe, insbesondere beim Einschlagen bis zum Elastischwerden, Probekörper von gleicher Dichte erhalten werden. Es ist also die Aufstellung eines bestimmten Gewichtes der Probekörper nicht nur entbehrlich, sondern es würde sogar unrichtig sein, für alle Cemente ein gleiches Gewicht der Probekörper zu verlangen. Da indess das Gewicht der Proben bei Anwendung der jetzt gebräuchlichen Formen nur zwischen ziemlich engen Grenzen schwankt, so könnte immerhin nach obiger Tabelle ein Gewicht der frisch angefertigten Probekörper von 152 bis 156 Grm. je nach der Mahlung des Cementes als Anhaltspunkt für richtige Anfertigung benutzt werden. — Delbrück bemerkt, dass nun auch die Schweizer Industriellen Normen entworfen haben, welche im Wesentlichen mit den deutschen übereinstimmen. Der Hauptunterschied besteht in kleinen Abweichungen gegen deutschen Normalsand und darin, dass von 15 Probekörpern die 5 höchsten und 5 niedrigsten Zahlen fortgelassen werden. Für Ungeübte ist dies vielleicht recht zweckmässig.

Der Schweizer Verein von Cementfabrikanten hat auf seiner Generalversammlung in Olten folgende Bestimmungen für Lieferung und Prüfung von hydraulischen Bindemitteln festgestellt (vgl. J. 1877. 609):

1. Bezeichnung. Gemäss der einheitlichen Nomenclatur gehört zu den hydraulischen Bindemitteln

der hydraulische Kalk,
der Roman-Cement,
der Portland-Cement und
die hydraulischen Zuschläge.

2. Verpackung und Gewicht. Sämmtliche hydraulische Bindemittel sind in Pulverform, in Säcken oder Fässern verpackt, mit Preisstellung von 100 Kilogrm. in den Handel zu bringen. Das Brutto-

gewicht eines Sackes soll 50, dasjenige eines Fasses 200 Kilogrm. betragen. Für hydr. Kalk und Romancement wird von der Normirung eines bestimmten Fassgewichts zur Zeit Abstand genommen. Streuverluste, sowie etwaige Schwankungen im Einzelgewicht können bis zu 2 Proc. nicht beanstandet werden. Fässer und Säcke erhalten die Firma der betreffenden Fabrik. Die Säcke mit Cementen sind zu plombiren, und trägt die Plombe die Bezeichnung des Bindemittels.

Bemerkungen. Die einheitliche Verpackung und Verrechnung der hydraulischen Bindemittel ist ein allgemein anerkanntes Bedürfniss und bedarf keiner Begründung. Das vorgeschlagene Normalgewicht der Fässer und Säcke entspricht am besten dem bisherigen Gebrauch und bilden 200 Säcke = 50 Fässer = 10000 Kilogrm. eine Wagenladung. Es wird angenommen, die Normalverpackung trete sofort in Kraft; jedenfalls sind abweichende Verpackungen mit Januar 1883 ausser Uebung zu setzen.

3. Bindezeit. Die im Handel vorkommenden hydraulischen Bindemittel sind mit Ausnahme der hydraulischen Zuschläge, die ohne Beimengung von Luftkalk überhaupt nicht abbinden, rasch oder langsam bindend. Der hydraulische Kalk und die mit L.-Kalk gemengten hydraulischen Zuschläge sind langsam bindend; sie binden gewöhnlich erst nach mehreren Stunden ab. Nach der Art der Verwendung können Roman- und Portland-Cement rasch oder langsam bindend verlangt werden; unter rasch bindenden Cementen sind diejenigen verstanden, welche ohne Sandzusatz an der Luft innerhalb 15 Minuten abbinden; fordert ein Cement mehr als 30 Minuten hierzu, so ist er als langsam bindend zu bezeichnen.

Bemerkungen. Zur Bestimmung der Bindezeit eines hydraulischen Bindemittels rühre man dasselbe ohne Sandzusatz zu einem steifen Brei und bilde auf einer Glasplatte einen etwa 1,5 Centim. dicken Kuchen. Sobald der Kuchen soweit erstarrt ist, dass eine sogen. Vicat'sche, mit 300 Grm. belastete Nadel von 1 Millim. unterem Durchmesser keinen merkbaren Eindruck mehr hinterlässt, ist das Material als abgebunden zu betrachten (vergl. S. 670). Da die Bindezeit der hydraul. Bindemittel von der Lufttemperatur insofern beeinflusst wird, als höhere oder niedere Temperaturen das Abbinden beschleunigen resp. verzögern, so sollten die Versuche bei einer mittleren Temperatur von 15° vorgenommen werden. Wo dies nicht möglich ist, sollen die Temperaturverhältnisse in Berücksichtigung gezogen und jeweilen angegeben werden. Im Allgemeinen werden hydraulische Bindemittel durch Lagern langsam bindend und verlieren an Tendenz zum Treiben. Durch Aufbewahren hydraul. Bindemittel in trockenen Kammern werden dieselben zuverlässiger, gewinnen an Qualität. Frisch von der Mühle weg sollten Cemente überhaupt nicht, der Romancement auch nur dann gebraucht werden, wenn es, wie bei Quellfassungen, auf ein möglichst rasches Abbinden ankommt. Für die meisten technischen Zwecke kann langsam bindender Cement angewandt werden, und ist diesem, der leichteren und zuverlässigeren Verarbeitung und höheren Festigkeit wegen, der Vorzug zu geben.

4. Volumenbeständigkeit. Die hydraul. Bindemittel müssen bei Erhärtung an der Luft wie unter Wasser volumenbeständig sein.

Bemerkungen. Zur Prüfung der Volumenbeständigkeit eines hydraul. Bindemittels werden auf Glasplatten nach den Rändern dünn auslaufende Kuchen, ähnlich wie zur Ermittelung der Bindezeit, angefertigt und
an einem vor Zugluft und unmittelbarer Einwirkung der Sonnenst

schützten Orte, — andererseits nach Maassgabe der Bindezeit nach 1 bis 24 Stunden nach der Zubereitung unter Wasser gesetzt, aufbewahrt. Zeigen sich nach den ersten Tagen oder nach längerer Beobachtungszeit gegen die Ränder hin sich erweiternde Risse von mehr oder weniger radialer Richtung, Verkrümmungen u. s. w., so deutet dies unzweideutig auf „Treiben" des hydraul. Bindemittels; es findet in Folge allmählicher Lockerung des zuerst angenommenen Zusammenhangs eine Abminderung der Festigkeit statt, die bis zu gänzlichem Zerfallen des Materials führen kann.

5. Feinheit des Mahlens. Sämmtliche hydraul. Mörtelmaterialien sollen so fein als möglich gemahlen sein und dürfen auf einem Sieb von 900 Maschen auf 1 Quadratcentim. nicht mehr als 20 Proc. grobe Theile als Rückstand hinterlassen; dabei soll die Drahtdicke 0,1 Millim. betragen.

Bemerkungen. Da die hydraul. Bindemittel hauptsächlich mit Sand und Kies verarbeitet werden, die Festigkeit des Mörtels mit der Feinheit der Mahlung wächst und das Grobe des Mahlguts die Rolle von Sandzusätzen spielt, ist eine möglichst feine Mahlung anzustreben und die Feinheit des Mahlguts mittels Sieb mit vorgeschriebener Maschenweite einheitlich zu controliren.

6. Prüfung der Bindekraft. Die Bindekraft hydraul. Bindemittel soll durch Prüfung der Zugfestigkeit an Mischungen mit Sand ermittelt werden.

Die Prüfung geschieht mittels gleicher Zerreissungsapparate an nach einheitlicher Methode erzeugten Probekörpern gleicher Form und Grösse. Der Querschnitt der Bruchstelle hat 5 Quadratcentim. zu betragen.

Bemerkungen. Die angeführte, in Deutschland, Oesterreich u. s. w. in allgemeinem Gebrauch stehende Normalprobe hydraul. Bindemittel nimmt für sich den Werth einer für Fabrikanten wie Consumenten gleich nützlichen Qualitätsprobe in Anspruch. Wegen der relativ geringen Kosten der Apparate und der leichten, einfachen Erzeugung der Versuchsstücke wird die Methode zur Vergleichung verschiedener hydraul. Bindemittel, zur Controle der Fabrikation als auch der Gleichartigkeit grösserer zu verschiedenen Zeiten gestellter Lieferungen, vorzügliche Dienste leisten. Nachdem in der Baupraxis die verschiedenen Mörtelsorten fast ausschliesslich nur auf Druckfestigkeit in Anspruch genommen sind, und einerseits das Verhältniss der Zug- und Druckfestigkeit mit dem Material und der Erhärtungsdauer variirt, anderseits Mörtel als solche, seltene Fälle ausgenommen, nicht zur Verwendung gelangen, scheint es wünschenswerth, neben der beschriebenen Qualitätsprobe auch werthbestimmende Druckproben mit Mörtel und Betonsorten in verschiedenen Mischungsverhältnissen und speciell hierfür vereinbarten Normen zeitweise ausführen zu lassen.

7. Von der Zugprobe. Die Ermittlung der Zugfestigkeit soll an Probekörpern aus: 1 Gewichtstheil hydraul. Bindemittel und 3 Gewichtstheilen Normalsand vorgenommen werden. Die Zerreissungsproben haben nach 7-, 28- und 90-tägiger Erhärtung stattzufinden. Sämmtliche Probekörper müssen die ersten 24 Stunden an einem vor Zug und direkter Einwirkung der Sonnenstrahlen gesicherten Orte an der Luft, — die übrige Zeit bis unmittelbar zur Vornahme der Probe, unter Wasser aufbewahrt werden. Als entscheidende Probe wird die 28-Tagprobe angesehen, und wird als:

Minimalfestigkeit für hydraul. Kalk . . .	3	Kilogrm.	auf 1	Quadratcentim.
„ „ Romancement, rasch ziehend . . .	4	„	„	„
langsam ziehend	6	„	„	„
„ „ Portlandcement, langsam ziehend . .	15	„	„	„

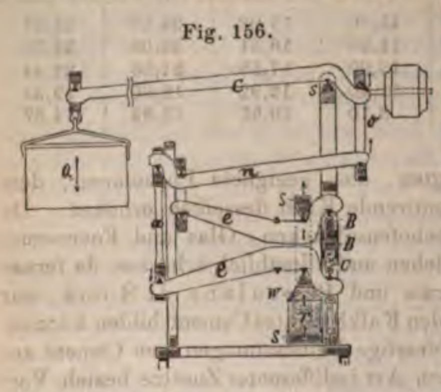
festgestellt. Hydraul. Zuschläge sind zur Zeit nicht genügend geprüft, um Ansätze für ihre Minimalfestigkeit zu machen. Der zu verwendende Normalsand soll aus reinem, gewaschenem, in der Natur vorkommenden — oder durch Pochen von Quarz erzeugten Quarzsand in der Weise gewonnen werden, dass man ihn durch ein Sieb von 64 Maschen auf 1 Quadratcentim. siebt, dadurch die gröbsten Theile ausscheidet und aus dem so erhaltenen Sande mittels eines Siebes von 144 Maschen auf 1 Quadratcentim. die feinsten Theile entfernt. Der Siebrückstand ist „Normalsand“. Bei der Mörtelbereitung wird der Wasserzusatz nach dem Gewichte der Trockensubstanz bemessen. Sofern ein Fabrikant kein anderes Verhältniss für sein Produkt empfiehlt, wird der Wasserzusatz für hydraul. Kalk und Roman-Cement zu 12 Proc. und bei Portland-Cement zu 10 Proc. des Gewichts der Trockensubstanz festgesetzt. Jeder Prüfung sind 10 Probekörper zu unterziehen; die Durchschnittsziffer aus den fünf höchsten der Resultate ist als die maassgebende anzusehen.

Bemerkungen. Zur Erzielung möglichst gleichartiger Resultate sind die Probekörper folgender Art zu erzeugen: Man legt auf eine feste, starre Unterlage die zur Anfertigung der Proben dienende Metallplatte und legt darauf die vorher gut gereinigten und mit Wasser angenetzten Formen. Man wiegt nun 250 Grm. Cement und 750 Grm. trockenen Normalsand ab und mischt beides in einer Schale gut durcheinander. Hierauf bringt man 100 Kubikcentim. = 100 Grm. Wasser hinzu, arbeitet die ganze Masse mit einem Spatel so lange durch, bis dieselbe ein gleichmässiges Ansehen zeigt. Man erhält auf diese Weise einen sehr steifen Mörtel, welcher das Aussehen frisch gegrabener, feuchter Erde hat und sich in der Hand gerade noch ballen lässt. Mit diesem Mörtel werden die Formen auf ein Mal so hoch angefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittels eines eisernen Anmach-Spatels (von etwa 150 bis 200 Grm. Gewicht) anfangs schwach, dann stärker, den überstehenden Mörtel in die Formen so lange, bis derselbe elastisch wird und an seiner Oberfläche sich Wasser zeigt. Ein bis zu diesem Momente fortgesetztes Einschlagen ist unbedingt erforderlich. Unstatthaft ist ein nachträgliches Aufbringen und Einschlagen von Mörtel, weil Probekörper gleicher Dichte hergestellt werden sollen. Nun streicht man das die Form Ueberragende mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche. Nachdem die Proben hinreichend erhärtet sind, löst man durch Oeffnen der Schrauben die Formen ab. Bei rasch bindenden Cementen ist bei Erzeugung der Versuchsstücke besondere Sorgfalt nöthig. Die Herstellung der Körper muss vollendet sein, bevor der Cement abgebunden hat.

Bei dem Apparat zur Bestimmung der Druckfestigkeit von H. Schickert in Dresden (D. R. P. Nr. 18 790), welcher für Probestücke bis zu 1 Kubikdecim. Inhalt und 50 Tonnen Widerstand bestimmt ist, wird die Uebertragung des Druckes auf das zu prüfende Material von einem Gewichte Q (Fig. 15[illegible]) mittels einer Anzahl von Hebeln bewirkt, welche eine 250 [illegible] che Uebersetzung gestatten. Das zu prüfende [illegible] ist [illegible] ügel S und der

Platte W gelagert, der Druck wird durch Hebel e in das Stück derart geleitet, dass der Bügel nach oben und die Platte nach unten gepresst werden. Diese Hebel stützen sich an dem einen Ende in den Schneiden auf die in dem Gestelle geführten, durch den Keil D nachstellbaren Klötze B und C, während das andere Ende der Hebel nach oben gezogen bezieh. nach unten gedrückt wird. Indem nämlich das Gewicht an dem Hebel c, welcher sich um die Schneide s dreht, nach unten wirkt, äussert sich in der Schiene o ein nach aufwärts gerichteter Zug, welcher den oberen Hebel e nach oben und durch die Druckstange i den unteren Hebel e nach unten pressen wird. Ist bei einer bestimmten Belastung in Folge der Deformation des Probestückes das Gewicht Q bis zu seiner tiefsten Lage gesunken, so treibt man mit Hilfe des Keiles D die Klötze B und C aus einander, wobei die Hebel e einander sich nähern, bezieh. das Gewicht Q in seine Anfangslage zurückkehrt. So wird nun mit Gewichtsvermehrung und Ausgleichung der Deformation durch Nachkeilen von D fortgefahren, bis der Bruch des Probestückes erfolgt.

Fig. 156.



W. Michaëlis[1]) bespricht den Einfluss des Sandes bei der Prüfung des Cementes. Derselbe[2]) hat Versuche über den Einfluss eines Zusatzes von Trass, römischer Pozzolanerde und Hochofenschlacke auf die Festigkeit des Cementes gemacht. Bezügliche Cementmischungen gaben folgende Zugfestigkeiten in Kilogrm. auf 1 Quadratcentim.

Alter	7 Tage	28 Tage	90 Tage	180 Tage	1 Jahr	2 Jahre
100 Cement, 300 Sand	8,47	11,80	14,19	15,80	18,58	18,60
90 Cement, 10 Pozzolana, 300 Sand	7,18	10,65	11,37	15,71	18,90	18,75
80 Cement, 20 Pozzolana, 300 Sand	6,97	9,94	11,70	14,86	17,12	21,50
70 Cement, 30 Pozzolana, 300 Sand	7,40	10,03	13,41	14,10	18,98	24,03
90 Cem., 10 Trass, 300 Sand	7,87	11,88	12,04	14,07	16,35	20,04
80 Cem., 20 Trass, 300 Sand	8,74	9,98	11,40	15,62	19,10	22,86
70 Cem., 30 Trass, 300 Sand	6,20	9,65	10,85	16,27	18,73	21,60

1) Baugewerkszeit. 12 S. 666 und 679.
2) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1882 S. 262.

e Cementsorte gab mit Schlackenzusätzen folgende Zugfestig-

Alter	7 Tage	28 Tage	90 Tage	1 Jahr
, 300 Sand	15,50	18,08	23,17	23,27
10 Schlacke, 300 Sand	14,90	18,31	22,08	23,70
20 Schlacke, 300 Sand	13,00	17,58	21,58	22,33
30 Schlacke, 300 Sand	11,40	12,92	18,00	19,25
40 Schlacke, 300 Sand	8,10	10,50	12,92	14,67

ere Versuche bestätigten, dass geeignete Pozzolanen, dem
geschlagen, die cementirende Kraft desselben erhöhen. Da
Pozzolanen wie Hochofenschlacken, Glas und Feuerstein,
angsam mit Kalk anziehen und allmählich erhärten, da ferner
Zuschläge, selbst Trass und Pozzolana di Roma, nur
sgabe des frei werdenden Kalkhydrates Cement bilden können,
auf der Hand, dass derartige Beimischungen zum Cement an-
lich die Festigkeit nach Art indifferenter Zusätze bezieh. Ver-
mittel herabdrücken müssen und dass die gute Wirkung der
erst in der Folge sich geltend machen kann. Wie weit solche
gemacht werden dürfen, hängt ab von der Zusammensetzung
tes selbst und von der sachgemässen Auswahl des Zuschlages;
ist zu bemerken, dass nur gewisse Schlacken, ja selbst nur
ge Hochofenschlacken, auf diese Weise tadellose Cemente
ss somit die Auswahl der Schlacken eine ganz beschränkte

r ersten Hälfte dieses Jahres erreichte das Verfahren einiger
Cementfabriken, ihrem gebrannten Portlandcement fein ge-
fremde und minderwerthige Stoffe, namentlich Hochofen-
en, Trass, Kreide oder Kalkstein, zuzusetzen und dieses Ge-
Portlandcement zu verkaufen, eine solche Ausdehnung, dass
nd des Vereins deutscher Cementfabrikanten am
2 eine Generalversammlung berief, welche folgenden Beschluss
ie Generalversammlung des Vereins deutscher Cementfabri-
lärt, dass der Verkauf von Cement, welchem fremde, minder-
örper nach dem Brennen desselben zugesetzt sind, als „Port-
ent" für eine Täuschung des Abnehmers zu erachten ist,
beim Verkaufe und bei der Lieferung der gemischten Waare
nntlich gemacht wird, dass ein solcher Zusatz sich im Cement
Zusätze bis 2 Proc. des Gewichtes, welche nur den Zweck
Cement besondere Eigenschaften zu ertheilen, sollen jedoch
erfälschung angesehen werden." — Die Zulassung eines Zu-
isser Stoffe bis 2 Proc. erklärt sich dadurch, dass einige Cement-
ei der eigenthümlichen Art ihrer Rohstoffe ihrem Cemente nach
en kleine Mengen von Gyps oder ande beizumischen

genöthigt sind, um das Fabrikat volumenbeständig oder langsamer bindend zu machen. Laut Rundschreiben vom Oktober d. J. haben 55 Cementfabriken sich diesem Beschluss unbedingt angeschlossen. Die Vorwohler Portlandcementfabrik von Prüssing, Plank u. Comp. erklärt dagegen auch künftig, wie schon seit 4 Jahren, mit Hochofenschlacke u. dgl. vermischte Cemente zu liefern. Wenn nichts Gegentheiliges ausdrücklich vereinbart sei, werde sie das gemischte Fabrikat und zwar unter der Bezeichnung „Vorwohler Portlandcement" in Fässern, welche mit erläuterndem Plakate beklebt seien, liefern, im anderen Falle die gewöhnliche Waare unter der einfachen Bezeichnung „Portlandcement". — Dieses letztere Verfahren findet begreiflicher Weise die entschiedenste Missbilligung. Man befürchtet mit Recht, dass der dem deutschen Cemente im Auslande eben erst gewonnene hohe Ruf durch derartige Versuche nur geschädigt werden kann. Wirken Schlackensätze in der That günstig oder auch nur unschädlich, so belehre man darüber die Abnehmer und überlasse es diesen, so viel oder so wenig Schlackenzusatz zu verwenden, als ihnen gut dünkt. Wenn der Fabrikant anstatt eines reinen Cementes ein mit Schlacke versetztes Erzeugniss abgibt, ohne dass die Zusatzmenge auf den Gebinden angegeben ist, so wird dies nach bisherigen festen Begriffen nicht anders als eine Fälschung zu bezeichnen sein [1]).

Ueber Portlandcement, dessen Untersuchung, Festigkeitsverhältnisse und Verwendung unter Benutzung der Versuche von Dyckerhoff und Andern liegen Angaben von Barreau [2]) und de Perrodil [3]) vor, welche jedoch kaum Neues enthalten; erwähnt möge nur werden die Zusammensetzung dreier französischer Cemente:

	Kalk	Kieselsäure	Thonerde	Eisenoxyd	Schwefelsäure	Magnesia	Wasser u. dergl.
I	61,20	23,82	8,09	3,28	1,17	Spur	2,44
II	60,85	23,70	9,83	2,75	1,00	Spur	1,87
III	59,40	24,10	7,20	3,35	0,55	0,95	4,45

Englischer Cement. Die Herstellung von Portlandcement in der wöchentlich 120 Tonnen Cement liefernden Fabrik in Folkestone wird kurz besprochen [4]). Eine im April 1882 gezogene Schlammprobe hatte bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung:

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 391; Thonindustriezeit. 1882 S. 403.
2) Annal. des Ponts et Ch. 1882 S. 150.
3) Annal. des Ponts et Ch. 1882 S. 111.
4) Engineer 54 S. 98.

Unlöslich in Salzsäure:

Kieselsäure	14,956	
Eisenoxyd	1,943	
Thonerde	5,167	
Kalk	0,173	
Wasser und Organisch	1,203	
		23,442

Löslich in Salzsäure:

Kieselsäure	0,230	
Eisenoxyd	0,493	
Thonerde	0,230	
Calciumcarbonat	75,357	
Magnesia	0,201	
Schwefelsäure	0,057	
Kali	0,070	
Natron	0,127	
		76,765
		100,207

Folkestoner Cement hatte im März 1880 (I) und im September 1881 (I), sowie solcher aus den Werken an der Themse 1881 (III) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Unlöslich	1,260	2,566	2,894
Kieselsäure	20,990	18,917	21,307
Thonerde	8,869	8,763	6,593
Eisenoxyd	4,998	4,412	5,386
Kalk	61,350	62,472	61,459
Magnesia	0,669	0,841	0,449
Schwefelsäure	0,886	0,929	1,422
Kali	0,978	1,100	0,437
Natron	—	—	0,429
	100,000	100,000	100,376

Cement aus den Cementwerken von Francis u. Comp. in Cliffe, Kent, hatte folgende Zusammensetzung [1]:

Sand	0,98
Kieselsäure	20,45
Eisenoxyd	4,37
Thonerde	8,05
Magnesia	1,48
Magnesiumcarbonat	1,48
Kalk	62,13
Calciumsulfat	2,13

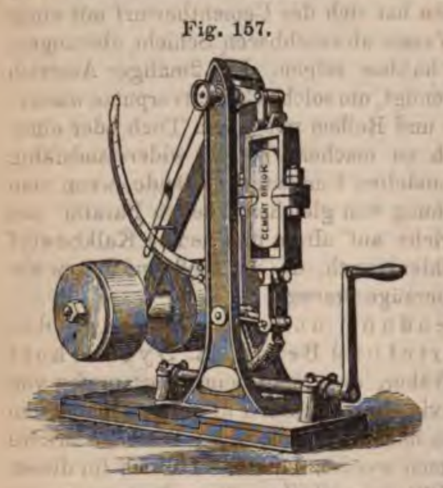
Die dort verwendete Zerreissmaschine von Michélé (Fig. 157 S. 660) bedarf keiner Erläuterung.

Untersucht man nach H. Le Chatelier [2]) unter dem Polarisationsmikroskop Dünnschliffe von gebranntem Portlandcement, so lässt sich zunächst ein auf das polarisirte Licht nicht einwirkendes Calciumaluminat unterscheiden und zwar, wie synthetische Versuche bestätigen, das Tricalciumaluminat $Al_2O_3.3CaO$. Ein nur schwach auf das polari

1) Engineer 54 S. 57.
2) Compt. rend. 94 S. 867.

sirte Licht wirkendes Calciumsilicat, ein Kalkperidot, Ca_2SiO_4, scheint der wesentlichste, wenn nicht der einzig wirksame Bestandtheil der Cemente zu sein; Portlandcemente bestehen zuweilen fast nur aus diesem Kalkperidot. Ein stark braungefärbter, auf das polarisirte Licht wirkender, am leichtesten schmelzbarer Bestandtheil der Cemente bildet ein Ferroaluminat $2(AlFe)_2O_3.3CaO$. Einige wenige auf das polarisirte Licht stark wirkende Krystalle scheinen Magnesiaverbindungen zu sein. Von den bei der Erhärtung des Cementes unter Einfluss des Wassers gebildeten Verbindungen tritt namentlich ein in hexagonalen Tafeln, entsprechend denen des Kalkhydrates, H_2CaO_2, vom Kalkperidot verschiedener Bestandtheil auf, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Durch Einwirkung des Wassers auf Tricalciumaluminat bilden sich ferner lange, nach allen Richtungen hin sich verfilzende Nadeln, welche namentlich in den rasch erhärtenden Cementen in grosser Menge auftreten; an trockner Luft verlieren sie Wasser und ziehen sich zusammen. Von dem Tricalciumaluminat lösen sich 0,3 Grm. im Liter Wasser; salziges Wasser löst mehr aber unter theilweiser Zersetzung. Das oft beobachtete Zerfallen des gebrannten Cementes erklärt sich aus dem Verhalten des Kalkperidotes. Wird dieser bis zum Erweichen erhitzt (Schmelztemperatur des weichen Eisens) und langsam abgekühlt, so bildet er eine etwas durchscheinende Masse, welche bald krystallinisch wird und dann in ein feines Pulver zerfällt. Bei Anwendung weniger hoher Temperaturen tritt dieses Zerfallen nicht ein.

Fig. 157.



E. Landrin[1]) glaubt, dass in Cementen die Calciumaluminate $Al_2O_3.2CaO$ und $Al_2O_3.CaO$ vorkommen, welche wegen ihrer angeblichen Löslichkeit in Wasser die Widerstandsfähigkeit der Cemente in Meerwasser beeinträchtigen sollen. — Bestätigung ist abzuwarten.

Um Cement gegen Witterungseinflüsse widerstandsfähig zu machen werden nach E. Puscher[2]) Cementsachen 24 Stunden lang in eine kalte Lösung von 1 Th. Eisenvitriol in 3 Th. Wasser gelegt, dann an der Luft getrocknet. Die dadurch entstandene Eisenoxydhydratverbindung macht nicht nur die Cemente dichter und

1) Compt. rend. 94 S. 1054.
2) Kunst und Gewerbe 1882 S. 157.

ärter, sondern auch widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse. Die ementmasse nimmt dabei ohne Formveränderung 10 Proc. an Gewicht u. Cementverputze sichert man gegen Witterungseinflüsse durch wiederolte Anstriche mit erwähnter Eisenvitriollösung. Zeigt sich beim vierten nstrich keine dunkle, grünlich-schwarze Färbung des Cementverputzes nehr, so ist das ein Zeichen, dass die Oberfläche mit der Eisenverbindung esättigt ist. Nach dem Trocknen hat sich der Cementbewurf mit einer ckerfarbigen, nicht mehr mit Wasser abwaschbaren Schicht überzogen, uf welcher sich Wasserfarben haltbar zeigen. Ein 2maliger Anstrich nit 5 procentigem Seifenwasser genügt, um solche Cementverputze wasserlicht und nach dem Trocknen und Reiben mit einem Tuch oder einer Bürste glänzend wie Oelanstrich zu machen. Völlig widerstandsfähig werden die mit Eisenvitriol behandelten Cementgegenstände, wenn man ie erwärmt in eine heisse Mischung von gleichen Theilen Paraffin und Erdöl taucht. Auch für Anstriche auf altem und neuem Kalkbewurf ist die Eisenvitriollösung empfehlenswerth, da sie auch auf diesen abwaschbare und wasserdichte Ueberzüge erzeugt.

Vortheilhafte Verwendung und Verarbeitung des Portlandcementes zu Mörtel und Beton. R. Dyckerhoff (vgl. S. 638) bemerkte schon früher, dass man beim Einstampfen von Beton an der Luft doppelt so viel Kies als Sand anwenden müsse, um ökonomisch zu arbeiten, und dass beim Betoniren unter Wasser stärkere Mörtel und weniger Kies genommen werden müssten. Da sich für diesen Fall das richtige Mischungsverhältniss nicht berechnen lässt, so musste dasselbe durch Versuche ermittelt werden, deren wesentlichsten Resultate in folgender Tabelle aufgestellt sind. Das Anmachen des Cementes geschah auf dieselbe Weise wie beim Einstampfen und wurde die Betonmasse mittels Trichter in Würfelformen, welche sich unter Wasser befanden, eingefüllt. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, dürfen beim Be-

Mischungsverhältniss Vol.-Th.				Druckfestigkeit nach 28 Tagen	Bemerkungen
Cement	Hydraul. Kalk	Sand	Kies		
				Kil./Quadratcent.	
1	—	2	—	49,7	Der Cement ergab bei
1	—	2	4	24,0	der Normalprobe
1	—	2	3	41,0	16 Kilogrm. Festigkeit
1	—	2	2	51,3	bei 1 Std. Bindezeit.
1	—	3	—	34,1	
1	—	3	5	23,3	
1	—	3	4	27,5	
1	—	3	3	35,2	
1	1	6	—	11,2	
1	1	6	7	7,8	
1	1	6	6	9,8	
1	1	6	5	[illegible],7	

toniren unter Wasser nicht mehr als gleiche Theile Sand und Kies genommen werden, wenn die Festigkeit des Betons derjenigen des Mörtels gleichkommen soll; bei stärkerem Kieszusatz wird die Festigkeit geringer. Es wurde bereits mitgetheilt, dass die Festigkeit des Mörtels beim direkten Verbringen unter Wasser wesentlich geringer ausfällt als beim Einstampfen desselben. Versuche mit Beton ergaben das gleiche Resultat, und zwar hat ein Beton von z. B. 1 Cement, 3 Sand und 3 Kies, direkt unter Wasser gebracht, nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von 35 Kilogrm. während eingestampfter Beton aus 1 Cement, 3 Sand und 3 Kies nach gleicher Erhärtungsdauer über 100 Kilogrm. aufweist. Die auffallende Abnahme der Festigkeit beim Betoniren unter Wasser findet dadurch ihre Erklärung, dass das Mörtel- und Zuschlagmaterial beim Einfüllen sich nur lose auf einander lagern können. Es lässt sich indess annehmen, das in der Praxis beim Betoniren unter Wasser in Folge der grösseren Masse, die durch ihr eigenes Gewicht sich dichter lagert, die Festigkeit eine höhere sein wird als bei Versuchen im Kleinen. Ueber die Zunahme der Festigkeit von Mörtel und Beton, sowohl eingestampften, als direkt unter Wasser gebrachten, wurden ebenfalls Versuche gemacht, welche ergaben, dass die Festigkeit bei beiden Betonirungsarten annähernd im gleichen Maasse zunimmt. Die Zunahme hängt von der Höhe des Sandzusatzes ab und wird auch durch die Eigenschaften des Cementes bedingt. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass dieselbe nach 1 Jahr etwa das Doppelte der 4-Wochen-Festigkeit beträgt. Da beim Betoniren unter Wasser die Festigkeit so gering ausfällt, so ist es für die Praxis zu empfehlen, das Wasser, wenn möglich, fern zu halten, bis die Betonmasse eingestampft ist und der Mörtel abzubinden beginnt (vgl. J. 1881. 547). Zu bemerken ist noch, dass fortgesetzte Versuche über die Verbesserung mageren Cementmörtels durch Zusatz von Kalk zweifellos ergeben haben, dass auch bei Beton mit viel Sand und Kies dieselben Verbesserungen bewirkt werden wie beim mageren Cementmörtel. Es ist jedoch für die Betonbereitung die Anwendung von zu Pulver gelöschtem hydraulischem Kalk dem Fettkalk vorzuziehen, weil ersterer in dem nur erdfeuchten Mörtel sich gleichmässiger vertheilen lässt als Kalkteig.

Nächst den Versuchen über Festigkeit von Mörtel und Beton wurden auch Beobachtungen über Wasserdichtigkeit und Widerstandsfähigkeit der Mörtel gegen Witterungseinflüsse gemacht. Um die Mörtel auf ihre Durchlässigkeit zu prüfen, wurden Platten von 15 Millim. Dicke in eiserne Ringe im Frühling'schen Apparat (J. 1879. 659) einem Wasserdruck von 5 Meter ausgesetzt. Die Mörtel wurden von einer Consistenz, wie man Beton in der Praxis einstampft, also nässer als bei Normenprobe, in die Ringe eingeschlagen, mit einem Messer geglättet und, nachdem dieselben 7 Tage in einem feuchten Raum erhärtet waren, geprüft. Die auf die Durchlässigkeit in Anspruch genommene Fläche betrug 25 Quadratcentim. Die Cementmörtel von 3 bis abwärts zu 1 Vol.-Th. Sand auf 1 Vol.-Th. Cement erwiesen sich bei Anwendung von gewöhnlichem Rheinsand in einer Dicke von 15 Millim. noch durchlässig. S

steigerte sich die Durchlässigkeit mit Vermehrung des Sandzu-
Sie war am stärksten innerhalb der ersten 12 Stunden und
von da an allmählich ab. Die Mörtel wurden also in Folge
rhärtungsprocesses unter der Einwirkung des Wassers nach und
dichter; immerhin ist ein Mörtel aus 1 Th. Cement und 1 Th.
em Sand selbst nach 7 Tagen bei obiger Stärke noch schwach
ässig. Bei feinem Sand dagegen hat sich in Folge der grösseren
eilung des Cementes der Mörtel schon nach 24 Stunden so weit
tet, dass derselbe als undurchlässig angesehen werden kann. Das
iedene Verhalten von Rheinsand und feinem Grubensand zeigt die
e. Nimmt man die zu prüfende Mörtelschicht stärker als 15 Millim.,

uadratcentim. einer 15 Millim. starken Platte lassen Wasser durch			Bemerkungen
Zeit	Rheinsand (grob)	Grubensand (fein)	
	Kubikcentim.	Kubikcentim.	
12 Stunden	44,0	37,0	Der Cement hatte 2,5 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschen-siebe.
24 "	12,0	2,0	
36 "	—	0,75	
2 Tagen	14,0	0,40	
3 "	10,0	0	
4 "	8,0	0	
5 "	6,0	0	
6 "	4,0	0	
7 "	3,5	0	
mme = 7 Tage	101,5	40,15	

mindert sich die Durchlässigkeit sehr bedeutend und liess z. B.
robeplatte aus 1 Cement und 1 Rheinsand von 25 Millim. Stärke
24 Stunden nur noch 2,5 Kubikcentim. Wasser durch. Auf Grund
eobachtung, dass Cementmörtel durch Kalkzusatz dichter werde
79. 649) wurde versucht, Mörtel von mehr als 1 Th. Sand
dicht zu machen. Es erwiesen sich hierbei nachfolgend Mörtel
7 tägiger Erhärtung, bei 5 Meter Wasserdruck geprüft, sofort als
undurchlässig und blieben dies auch nach längerer Prüfungs-
wenn auf 1 Th. Cement 2 Th. Rheinsand und 0,5 Kalkteig, oder
Sand und 1 Th. Kalkteig, oder aber 6 Th. Sand und 2 Th.
ig verwendet wurden. Bei Anwendung von Feinsand kann zur
ung von wasserdichtem Mörtel etwas weniger Kalk genommen
. Hydraulischer, zu Pulver gelöschter Kalk wirkt bei gleichem
ngsverhältniss weit weniger günstig wie Fettkalk, weil er nicht
vertheilt ist, und ist von demselben etwa die doppelte Menge
tzen, um die gleiche Wirkung wie mit Fettkalk zu erzielen.
cement (Grenobler) ergab einen viel durchlässigeren Mörtel als
ndcement und liess beispielsweise ein Mörtel aus 1 Th. Cement
Th. Feinsand nach 310 Kubikcentim. Wasser durch.
g die weniger feinen Mahlung dieses

Cementes begründet sein, da mit zunehmender Feinheit des Cementes die Wasserdichtigkeit des Mörtels grösser wird. Trassmörtel aus 1 Th. Trass, 1 Th. Beckumer Wasserkalk und 1 Th. Sand liess bei der angegebenen Prüfungsweise nach 12 Stunden 58 Kubikcentim. vom 6. bis 7. Tag immer noch 12 Kubikcentim. Wasser durch, dichtet sich also weniger als Portlandcementmörtel. Nach obigen Versuchen sind also folgende Mörtel wasserdicht: 1 Th. Cement mit 1 Th. Feinsand oder mit 2 Th. gewöhnlichem Sand und 0,5 Th. Kalkteig, oder mit 3 Th. Sand und 1 Th. Kalkteig, oder mit 6 Th. Sand und 2 Th. Kalkteig; es wird also vorzugsweise von der beanspruchten Festigkeit abhängen, welchen dieser Mörtel man in der Praxis zu wählen hat. Wasserdichte Verputze jedoch von hoher Festigkeit, zu welchen man bisher Mörtel aus 1 bis 2 Th. Sand verwendete und diesen mit etwas reinem Cement dicht einschliff, werden besser aus 1 Th. Cement, 2 Th. Sand und 0,5 Kalkteig hergestellt, weil dann das Einschleifen unterbleiben kann.

Was die Beobachtungen über Witterungseinflüsse auf die Mörtel betrifft, so ist bekannt, dass manche Cementarbeiten selbst bei tadelloser Beschaffenheit des Cementes im Freien Risse bekommen. Schon vor Jahren hatte Dickerhoff die Beobachtung gemacht, dass aus reinem Cement angefertigte Proben, welche anfangs im Wasser erhärteten, sich im Zimmer durchaus rissfrei erhielten, während entsprechende Proben im Freien rissig wurden. Die Resultate über das Dehnen und Schwinden der Mörtel und Steine, über welche Schumann (J. 1881. 523) berichtet hat, liessen vermuthen, dass diese Volumenänderungen die Ursache der Risse seien. Jene Untersuchungen wurden deshalb weiter fortgesetzt und namentlich das Verhalten der Mörtel an freier Luft gegenüber demjenigen im Zimmer beobachtet. Zu diesem Zwecke wurden 15 Prismen von 10 Centim. Länge aus reinem Cement angefertigt, welcher aus den verschiedensten angesehensten Fabriken stammte. Nachdem die Prismen 9 Wochen in einem feuchten Raum und 5 Wochen im Zimmer erhärtet waren, wurde ein Theil derselben ins Freie gelegt, während die Prismen im Zimmer keine Spur von Rissen zeigten. Die gleichzeitig vorgenommenen Messungen mittels des Bauschinger'schen Apparates (J. 1880. 508) ergaben bei allen Prismen, so lange dieselben im feuchten Raum erhärteten, eine sehr geringe Ausdehnung und, als sie nach 8 Wochen in das trockene Zimmer gebracht wurden, ein Schwinden. Diejenigen Prismen, welche nach 13 Wochen ins Freie gelegt wurden, zeigten ein abwechselndes Dehnen und Schwinden, während die im Zimmer gelassenen Prismen ein ständiges Schwinden aufwiesen. Nach Jahresfrist waren die Prismen im Zimmer um 0,243 Millim., die im Freien liegenden Prismen um 0,169 Millim. geschwunden, letztere weniger, weil sie durch atmosphärische Niederschläge zeitweilig nass wurden und dabei eine Ausdehnung erfuhren. Hieraus ergiebt sich, dass nicht das absolut stärkere Schwinden die Ursache der Risse ist, sondern dass im Freien das ungleichmässige plötzliche Dehnen und Schwinden und insbesondere

das rasche Austrocknen an der Oberfläche die Risse hervorruft. Die Risse wurden in der That auch stets in den Zeiträumen beobachtet, in welchen die Messungen ein auffallend starkes Schwinden ergaben. Durch Zusatz von Sand wird, wie sich dies durch Messungen feststellen lässt, die Schwindung des Mörtels nicht nur geringer, sondern sie wird auch gleichmässiger und ist dies der Grund, warum man durch Sandzusatz zum Cement die Risse vermeiden kann. So sind z. B. schon vor mehreren Jahren angefertigte Proben — eingestampfte Würfel von 10 Centim. Seite mit ein oder mehr Theilen Sand — bis heute im Freien rissfrei geblieben, während Würfel aus reinem Cement Risse erhielten. Solche Würfel mit Sandzusatz jedoch, bei denen die Oberfläche mit reinem Cement abgeglättet wurde, bekamen im Freien in diesem glatten, dünnen Ueberzug Haarrisse. Es ist also nicht allein zu verwerfen, Gegenstände, welche der Witterung ausgesetzt werden, aus reinem Cement herzustellen, sondern es muss zur Vermeidung von Haarrissen auch Sorge getragen werden, dass dieselben keine Oberfläche aus reinem Cement erhalten. Haarrisse beeinträchtigen übrigens die Dauerhaftigkeit nicht, weil sie nur an der Oberfläche sich befinden; dieselben sollten jedoch des unschönen Aussehens wegen vermieden werden. Wie bei Zusatz von Sand zum Cement keine Risse entstehen, so erreicht man durch Zusatz anderer Stoffe, welche eine grössere Vertheilung des Cementes bewirken, denselben Zweck. Wenn nun nichts desto weniger in der Praxis noch rissige Cementarbeiten vorkommen, so liegt dies nicht daran, dass man nicht die Mittel zur Vermeidung der Risse besitzt, obschon sich mit der Zeit wohl noch manche Erfahrungen über diese Frage herausstellen werden. Mit gutem Cement lassen sich tadellose Arbeiten erzielen, wenn man nur die bis jetzt gemachten Beobachtungen benutzt und in jedem speciellen Fall die Schwindung und Dehnung berücksichtigt. Man beobachtet öfters, namentlich an Ueberzügen, Verputzen u. dgl. aus festem Mörtel, in den ersten Tagen nach der Anfertigung Risse. Es sind dies lediglich Schwindungsrisse, welche theils durch ungleiches Absaugen der Unterlage, theils durch zu rasches Austrocknen an der Oberfläche entstehen. Durch leicht zu bewirkende Beseitigung der erwähnten Ursachen wird man auch die Entstehung solcher Risse verhindern. Fussböden, welche in grossen, zusammenhängenden Flächen aus Cement hergestellt werden, erhalten im Freien Risse. Man versieht bekanntlich derartige Fussböden der erforderlichen Härte wegen mit einem Ueberzuge von 1 Cement und 1 Sand. Dieser feste Mörtel ist beim Austrocknen einer verhältnissmässig starken Schwindung unterworfen und dem hierbei entstehenden Spannungszustand kann die grosse zusammenhängende Fläche des Ueberzuges nicht widerstehen und muss reissen. Trennt man dagegen die grosse Fläche durch Fugen in kleinere, so entstehen die Risse nicht mehr; oder bringt man in der Oberfläche nur Schnittfugen an, so entstehen in diesen die Schwindungsrisse und fallen dann nicht mehr auf. Die bei manchen n[illegible] Bausteinen ebenfalls nicht selten beobachteten Ris[illegible] [illegible]che dies zeigen,

ebenfalls auf das Dehnen und Schwinden der Steine zurückzuführen. Könnte man aus solchen Steinen ebenso grosse Flächen herstellen wie aus Cement, so würden dieselben jedenfalls auch reissen. Ferner sehen wir oft noch, dass Verputze nach einiger Zeit rissig werden, bisweilen sogar abblättern. Solche Verputze bestehen in der Regel aus mehreren dünnen Schichten, deren oberste der leichteren Verarbeitung wegen aus einem sehr fetten Mörtel besteht, dem oft sogar noch ein Ueberzug aus reinem Cement gegeben wird. In Folge der Witterungseinflüsse dehnen und schwinden die fetten oberen Schichten in höherem Grade als die unteren und geben hierdurch zu Rissen und Abblättern Veranlassung. Würde man vor Allem reinen Cement an der Oberfläche, sowie dünne Schichten aus fettem Cementmörtel vermeiden und ferner danach streben, den Verputz in seiner ganzen Masse möglichst gleichartig herzustellen, so würden die erwähnten Uebelstände nicht mehr entstehen. Bei Anwendung von feinem Sand erhält man selbst bei 2 bis 3 Th. auf 1 Th. Cement noch Mörtel, welche für die Herstellung glatter Verputzflächen hinreichend geschmeidig sind. Bei stärkerem Sandzusatz, wo also nur geringere Festigkeit beansprucht wird, ist dagegen ein Zusatz von Fettkalk nöthig und geben z. B. Verputze aus 1 Cement, 5 Sand und 1 Kalkteig eine schöne Oberfläche.

Nach Hauenschild muss der Cementmörtel als ein Gemisch von festen und flüssigen Theilen betrachtet werden, als ein Leim, bei welchem die flüssigen Theile den Kitt der festen Theile bilden. Der Zusatz des Kalkes zum Cement wird theilweise noch immer als ein Unding bezeichnet, welches ganz widerstrebende Dinge mit einander in Verbindung bringt und in Folge dessen eine günstige Wirkung nicht zu erzeugen vermag. Wir wissen aber, dass Fettkalk unter gewissen Umständen Eigenschaften annehmen kann, welche man hydraulische nennen muss. Es handelt sich selbstverständlich nur um Verwendung von feinem gepulvertem Aetzkalk. Es ist ferner bekannt, dass ausserordentlich günstige Resultate erzielt werden bei gewissen hydraulischen Kalken, wenn dieselben einen geeigneten Zusatz von feinstem Aetzkalk erhalten. Alle diese Resultate bestätigen die bekannte Stephani'sche Formel der scheinbaren Adhäsion, vermöge welcher die Zahl und Grösse der Berührungsflächen, die Dicken der Kittfugen, die Zähflüssigkeit des Kittes und die Selbstfestigkeit desselben Funktionen der schliesslichen Cohäsionsgrösse darstellen. Die breiartigen Massen, welche hierbei in Frage kommen, verhalten sich nach dem Gesetz der Flüssigkeiten. Aus der Praxis wissen wir, dass eine Fuge, welche z. B. mit Fettkalk gemacht wird und möglichst dünn ist, eine viel grössere Adhäsionsfestigkeit liefert als eine Fuge, welche stark und von demselben Mörtel gemacht ist; es kommt also die Stärke der Fuge hierbei in Rechnung. Bei hydraulischem Kalk finden wir eine viel geringere Mörtelausgiebigkeit, aber grössere Selbstfestigkeit. Man muss annehmen, dass hier in der breiartigen Masse feste Theile sind, welche als feste Flächenelemente zu den flüssigen Verkittungselementen in einem gewissen Gegensatze stehen.

eim Portlandcement, wo ja das Pulver im Breizustand ein sehr dichtes t, wo also die verkittenden Theile zwischen den einzelnen Pulverörnern minimale Fugen bilden, sehen wir, dass die Selbstfestigkeit, also e Festigkeit im reinen Zustand, bis zu einem gewissen Grade um so rösser ist, je überwiegender die Anzahl der festen Elemente gegenüber en Breielementen ist, und es ist bekannt, dass ein Portlandcement, elcher verhältnissmässig weniger Wasser bedarf, um zu dem gleichen reizustande gebracht zu werden, eine grössere Selbstfestigkeit ergibt s ein Cement, der mehr Wasser bedarf. Durch die Einführung von alkbrei wird die verkittende Substanz vermehrt. Darin liegt die Erlärung, warum der Zusatz von Kalkbrei bei höherem Sandzusatz allählich nöthig wird, ohne durch neuen Cementzusatz sämmtliche Beihrungsflächen zu verkitten, und warum dadurch die Durchlässigkeit ermindert, und die Festigkeit erhöht werden kann.

Zur Betonirung mit Cementmörtel unter Wasser wird ach Gosslich mit Hülfe eines Gerüstes ein mit Trichter versehenes lechrohr durch einen Flaschenzug ganz genau in seiner Lage gehalten nd der Beton durch das Rohr eingeführt. Die erste Füllung muss urchgeworfen werden und kann als verloren betrachtet werden. In dem laasse aber, wie das Rohr herausgezogen wird, wird oben nachgefüllt, nd man hat darauf zu achten, dass das Rohr stets voll ist. Auf diese Veise gelingt es, die ganze Baugrube zu füllen, ohne dass der Beton durch as Wasser durchzufallen hat.

Zur Herstellung farbiger Cemente verwendet man nach . Dyckerhoff[1]) für Schwarz: 12 Proc. Braunstein, Roth: 6 Proc. aput mortuum, Grün: 6 Proc. Ultramaringrün, Blau: 5 Proc. Ultraarin, Gelb und Braun: 6 Proc. Ocker. Die Festigkeit des Cementes ird durch den Zusatz der Ultramarinfarben etwas erhöht, dagegen durch ie übrigen Farbenzusätze etwas geschwächt. Diese letztere Wirkung ird indess wieder dadurch aufgehoben, dass der Cement nach Beimischung er Farben nochmals gemahlen wird, wodurch der Cement an Feinheit ewinnt und die Festigkeit sich wieder so weit erhöht, dass ein Unterchied gegen den gewöhnlichen Cement nicht mehr besteht (J. 1880. 517).

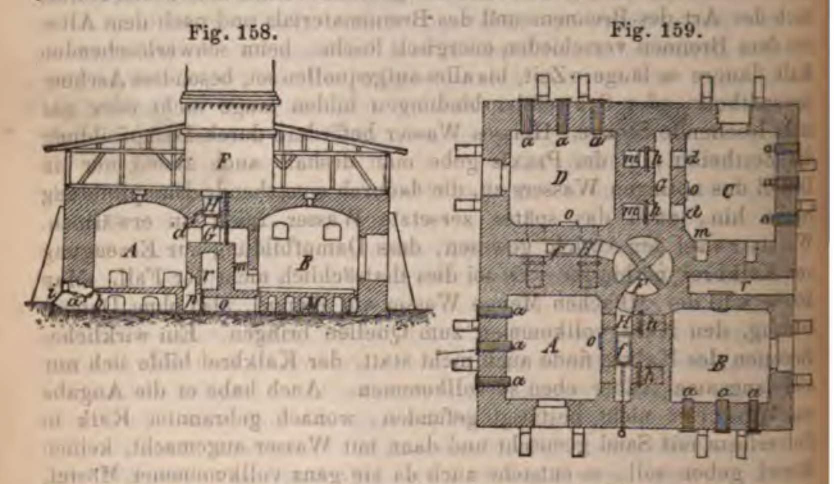
Wirkung des Cementes auf Bleiröhren. Ein Bleirohr, elches 5 Jahre lang in einem Verputz von Portlandcement gelegen atte, war von einer 1 bis 3 Millim. dicken rothen Schicht überzogen, elche nach M. Bamberger[2]) folgende Zusammensetzung hatte:

Bleioxyd	84,89
Blei	12,33
Wasser	0,99
Kohlensäure	1,53
Kalk	Spur
In Salpetersäure unlösl. . .	0,16
Summe	99,90

1) Deutsche Bauzeit. 1882 S. 98.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 35.

D. *Kalk, Gyps und künstliche Steinmassen.*

Der **Kammerofen zum Brennen von Kalk** und anderen Waaren, welche ein schnelles Abkühlen vertragen können, von E. Arnold in Fürstenwalde (D. R. P. Nr. 17 742) besteht aus 4 Kammern *A* bis *D* (Fig. 158 und 159). Von jeder Kammer führen in der Nähe des Gewölbes Kanäle *d* nach dem Querkanale *G*, welcher durch eine mittels Schieber *f* verschliessbare Oeffnung mit dem nach dem Schornsteine *F* führenden


Fig. 158. Fig. 159.

Kanal *H* und durch den mittels Schieber *h* verschiebbaren Kanal *m* mit der nächsten Kammer in Verbindung steht. Ferner führen durch den von den Gängen *r* aus zugänglichen Schieber *p* verschliessbare Kanäle *o* nach der Wärmekammer *M* unter der Sohle der nächsten Kammer, welche mit den durch Thüren *i* fest verschliessbaren Aschenräumen in Verbindung stehen. Diese Wärmekammer ist mit kleinen, durchbrochen gemauerten Wänden versehen oder nach Art der Siemens'schen Regeneratoren eingerichtet und dient zur Anwärmung der Verbrennungsluft für die Feuerungen *a* und der Ofensohle. Beim Betriebe wird die Kammer *A* unter Schliessung der zu dieser Kammer gehörigen Schieber *h* und *p* und Oeffnen von *f* sowie der Aschenthür *i* in Brand gesetzt. Inzwischen wird Kammer *B* gefüllt. Nachdem dies geschehen, schliesst man

hieber f, öffnet Schieber h der Kammer und schafft durch entsprechen-
s Oeffnen und Schliessen der zur Kammer B gehörigen Schieber den
erbrennungsprodukten einen Weg zum Schornstein. Diese durch-
reichen auf diese Weise Kammer B und wärmen dieselbe vor. Ist A
rtig gebrannt, so schliesst man Schieber h und öffnet p, sowie die Ein-
rrthür b der Kammer A. Durch den Schornsteinzug wird alsdann Luft
rch die Kammer A gesaugt, welche die eben fertig gebrannte Waare
kühlt, sich erwärmt, durch Kanal o in Kammer M der Abtheilung B
reicht und noch heiss unter den Rost der Feuerungen gelangt. Ist die
btheilung A ausgekarrt, so gibt diese Kammer M die aufgespeicherte
ärme wieder an die durchstreichende Verbrennungsluft ab und soll auf
ese Weise eine gleichmässige Erwärmung der Luft erzielt werden. —
. Vigreux und Le Roy-Desclosages[1]) construirten einen
alkbrennofen mit Gasfeuerung.

Auf die Angaben von A. Mauermann[2]) und R. Dittmar[3])
ber das Kalklöschen (vgl. S. 425) mag verwiesen werden. —
.Michaelis[4]) führt aus, dass der gebrannte Kalk nach seiner Natur,
ach der Art des Brennens und des Brennmaterials und nach dem Alter
it dem Brennen verschieden energisch lösche, beim schwerlöschenden
alk dauere es längere Zeit, bis alles aufgequollen sei, besonders Aschen-
estandtheile oder Schwefelverbindungen bilden lange nicht oder gar
icht löschende Stücke. Heisses Wasser befördere durch Dampfbildung
as Zertheilen; in der Praxis gebe man deshalb auch zuerst nur ein
rittel des nöthigen Wassers zu, die dadurch entstehende Dampfbildung
eiche hin, auch das später zersetzte Wasser rasch zu erwärmen.
olters sei der Ansicht gewesen, dass Dampfbildung zur Erzeugung
on Kalkbrei nöthig sei. Es sei dies thatsächlich nicht der Fall. Man
önne mit der 10fachen Menge Wasser auf einmal, also ohne Dampf-
ildung, den Kalk vollkommen zum Quellen bringen. Ein wirkliches
rsäufen des Kalkes finde auch nicht statt, der Kalkbrei bilde sich nur
iel langsamer, aber eben so vollkommen. Auch habe er die Angabe
on Wolters nicht bestätigt gefunden, wonach gebrannter Kalk in
Pulverform mit Sand gemischt und dann mit Wasser angemacht, keinen
Mörtel geben soll, es entstehe auch da ein ganz vollkommener Mörtel,
nur sei die Erwärmung eine geringe. Indessen stehe so viel fest, dass
Alles, was eine Temperaturerhöhung begünstige, auch das Aufquellen
begünstige und nachheriges, schädliches Treiben verhindere. Man sollte
Kalk nicht gleich nach dem Löschen vermauern, weil stets noch ge-
quollene Theile darin sind.

Zum Färben von Alabaster erhitzt man denselben nach
Habild u. Comp. in Berlin (D. R. P. Nr. 16 798) im rohen oder be-
arbeiteten Zustande auf 85 bis 100° und taucht ihn dann in eine Farb-

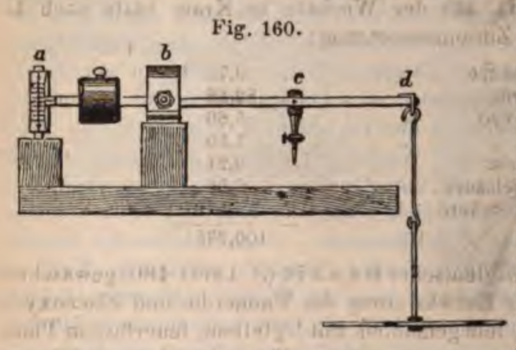
1) Génie civ. 1882 S. *410.
2) Deutsche Bauzeit. 1882 S. 138.
3) Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1882 S. 67
4) Rigaische Industriez

lösung. Wird er nochmals erhitzt und in eine Alaunlösung
so erzielt man eine weitere Härtung. In entsprechender Weis
durch Bemalen des erhitzten Steines Musterungen desselben
werden.

Zur Herstellung eines abwaschbaren Uebe
für Gypsabgüsse löst man nach C. Puscher[1]) 3 Th. A
36 Th. heissem Wasser, setzt 9 Th. Stearinsäure hinzu und ver
erhaltenen Seifenleim mit der gleichen Menge Wasser und 25pro
Alkohol. Die warme Lösung wird auf dem erwärmten Gypsab
gestrichen und dieser dann nach einigen Stunden mit nassem S
abgewaschen. Noch schöner wird der Ueberzug, wenn man s
eine entsprechende Menge Ammoniak anwendet. Alte Gy
werden vorher mit 3procentiger Aetzkalilösung gereinigt.

Bezüglich der Gypshärtung bemerkt Hauenschil
die Zugfestigkeit von Gyps zwischen 11 und 25 Kilogrm.
Quadratcentim. schwanke; ein Gyps mit 50 Proc. Wasserzusa
13,75, mit 75 Proc. Wasser nur 6,6 Kilogrm. Grossen Ei
die Festigkeit hat auch die Art des Mahlens. Mit gesättigte
lösung angemachter Gyps nimmt nicht wesentlich an Härte zu,
fasser mit der von ihm abgeänderten Vicat'schen Nadel nach
hat. Bei derselben (Fig. 160) sind die Entfernungen von der mi
versehenen Scala *a* bis zum Drehpunkt *b*, von hier bis zu de
mit unterer Flä
1 Quadratmillim
dann bis zur Sch
die Gewichte gle
Bindezeit wird
Borax ganz auss
lich verlängert,
die Festigkeit w
nach kurzer Erh
frist eine geringe
bei reinem Gyps.
Zusätze wirken s
schieden, sowohl

Fig. 160.



dezeit wie auf Härte. So werde die Bindezeit beschleunigt be
von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorbaryum, nur bei letztere
dabei die Festigkeit eher erhöht als verringert. Kalkhydrat un
hydrat wirken auf die Bindezeit nicht verzögernd, erhöhen
nach verschiedenem Zusatz theilweise die Festigkeit. Salpe
Salze beschleunigen ebenfalls die Bindezeit, verringern aber die
keit. Sulfate verhalten sich verschieden und könnten bei be
tem Zusatz Erhöhung der Festigkeit und Feinheit des Gus

1) Kunst und Gewerbe 1882 S. 27.
2) Töpfer- u. Ziegler-Zeit. 1882 S. 66.

›olith zeichnet sich keineswegs durch Festigkeit aus (vgl.
.

rstellung von feuerfestem Mauerwerk ver-
bisher bei nicht basischen Steinen als Mörtel feuerfesten
oder mit Chamotte gemischt. Diese sogen. feuerfesten
aber weder unter sich, noch mit den angewendeten feuer-
so dass das Mauerwerk in sich keinen Halt hat. F. Lür-
igt nun vor, statt dessen einen an sich bindenden Mörtel
›mit, Cement, Glas, Hochofenschlacke u. dgl. unter Zusatz
ı u. s. w. zu verwenden, welcher in höheren Temperaturen
iit solchem, an sich bindenden Mörtel hergestellte Mauer-
in Ganzes und dehnt sich als solches bei der Inanspruch-
lie Einwirkung der Wärme während der Inbetriebsetzung
us, ohne dass eine Verschiebung einzelner Steine oder eine
r Fugen von Mörtel wie bisher stattfinden kann. Da die
en Steine gewöhnlichen Formats mit ausgezeichnet geraden
stellt werden, so ist die Menge des zur Vermauerung an-
ı sich bindenden Mörtels sehr gering im Verhältniss zu der
der benutzten feuerfesten Steine und hat deshalb, wie Ver-
haben, keinen Einfluss auf die Feuerfestigkeit des ge-
erwerkes. Grössere Steine eignen sich weniger gut, weil
hmässig durchgebrannt sind.

:er Bauxit aus der Wocheïn in Krain hatte nach L.
[2]) folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	9,75
Thonerde	82,48
Eisenoxyd	5,60
Kalk	1,10
Magnesia	0,21
Schwefelsäure	0,56
Phosphorsäure	0,575
	100,275

:hof[3]) wird deutscher Bauxit (J. 1880. 480) gewaschen
ı, dann zur Entwässerung des Thonerde- und Eisenoxyd-
t gebrannt, fein gemahlen, mit $^1/_6$ fettem, feuerfestem Thon
trocken gemengt, hierauf im Thonschneider mit Wasser
zu Ziegeln geformt und zum zweiten Male gebrannt. Bei
lungsweise haben sich diese Bauxitsteine in Folge ihres
selsäuregehaltes als ungemein feuerbeständig bewährt,
la, wo sie vorherrschend mit basischen Schmelzmaterialien
kommen (vgl. J. 1881. 559). — A. Iwan[4]) bespricht
lung des Bauxites mit Rücksicht auf die österreichi-

nd Eisen 1882 S. 433.
ınd hüttenm. Jahrb. 1882 S. 41.
saal 1882 S. 349.
·. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1882 S. 129 und 147.

schen Vorkommen. Bei Dreistätten nächst Wöllersdorf in Nieder
reich kommt ein rother Thoneisenstein vor, welcher etwa 40 Proc. '
erde, 16 Proc. Kieselsäure, 8 Proc. Kalk, 24 Proc. Eisenoxyd u
Proc. Wasser enthält; diese armen Thoneisensteine wurden frühe
als Zuschlagserze beim Hochofenbetriebe in Pitten verwendet; i
letzten Jahren hingegen dienten sie auch zur Darstellung von Thor
Präparaten. Nach A. Curli enthält derselbe:

Kieselsäure	7,02	unlöslich in Salzsäure
Thonerde	40,21	
Kieselsäure	5,72	löslich in Salzsäure
Thonerde	12,98	
Eisenoxyd	15,75	
Kohlensauren Kalk	1,99	
Wasser	16,00	
Spuren von Manganoxyd, Schwefel- und Phosphorsäure	0,33	
	100,00	

Wichtiger ist das Bauxitvorkommen bei Prassberg in Untersteier
derselbe enthält 54 Proc. Thonerde, 17 Proc. Eisenoxyd, 14 Proc. K
säure und 15 Proc. Wasser. Bekannt ist namentlich der Bauxi
Feistritz in der Wocheïn in Krain (vgl. J. 1872. 319).

Zur Herstellung von Schleif- und Mahlsteinen w
nach G. Oest (D. R. P. Nr. 17918) 10 bis 12 Th. gebrannter B
und 2 Th. Graphittiegelscherben pulverisirt und mit einem geeig
Bindemittel, z. B. 1 Th. Thon und 1 Th. Lehm, zu einem
vermischt, unter Druck geformt, getrocknet und der Weissglül
ausgesetzt.

Zur Herstellung von Mantelplatten für Trom
nassmühlen wird nach J. G. Bergmann (D. R. P. Nr. 1900
eine feuerfeste Kapsel das Modell für die Mantelplatten eingesetz
der übrige Raum mit feuerfestem Sand ausgestampft. Dann wir
Modell herausgehoben und der leere Raum mit gemahlenem Feld
gefüllt. Die so beschickte Kapsel wird nun gebrannt, wodurc
Feldspath zu einer Mantelplatte zusammenschmilzt. Nach dem Erk
ist die rohe Platte zum Zusammenschleifen fertig.

Nutzbarmachung des Schleifsandes in Spie
fabriken. Nach F. J. Motte in Dampremy (D. R. P. Nr. 17
wird der mit Glastheilchen untermischte Sand feucht zu Steinen gef
getrocknet und gebrannt, wobei der Glasstaub die Sandkörner zu
festen Steinmasse zusammenkittet, so dass die Stücke als Bausteine
wendet werden können.

P. Py in Meurad, Algier (D. R. P. Nr. 18420) will die R
stände von der Kaustificirung der Seifensiederl
unter hydraulischem Druck zu Bausteinen pressen, dann zur Erhä
einige Tage an der Luft liegen lassen. Zur Herstellung von Fussb
platten werden die Rückstände mit etwas Cement angemacht
gepresst.

Zur Herstellung basischer Steine (S. 110) wird nach G. Thomas in London (Engl. P. 1881. Nr. 4133) höchstens 5 Proc. ieselsäure enthaltender Magnesit oder Magnesiahydrat stark geglüht, mahlen, mit Wasser, Theer u. dgl. zu Ziegeln geformt und nochmals irk geglüht (vgl. S. 421).

Um Magnesiacement zu erhalten wird nach E. A. Sorel in iris (Engl. P. 1881. Nr. 2662) Magnesia mit schwefelsaurem Magsium gemischt. — Zur Herstellung von Schreibtafeln aus agnesiacement wird nach E. Thieben in Pilsen (D. R. P. Nr. 735) gebrannter und gemahlener Magnesit mit $^{1}/_{3}$ Vol. Quarz oder armor gemengt und mit Chlormagnesiumlösung oder mit Salzsäure beuchtet; die Masse wird in einer Schleudermühle, dessen innere Theile is Hartgummi gefertigt sind, gut durchgearbeitet und gesiebt. Zur ormung wird zunächst eine glatte Hartgummiplatte in die Form gelegt, ann die Masse eingefüllt, abgestrichen, mit einer glatten Hartgummilatte bedeckt und bei einem Drucke bis zu 300 At. gepresst. Die afel wird ausgehoben, in Gummileinwand gehüllt und beschwert, dann ach einigen Tagen mit einem Brei aus Magnesit und Chlormagnesiumösung oder Salzsäure bedeckt und nach Entfernung der überschüssigen lasse mit Leinen glatt gerieben. Es werden jetzt die Tafeln wieder Gummileinwand gehüllt, in Stössen gepackt und unter Beschwerung ler endgültigen Erhärtung überlassen.

Um das Schmelzgut vor der reducirenden Einwirkung des Graphits zu schützen, werden die Graphittiegel von den Hainsberger Thonwaarenwerken in Hainsberg, Sachsen (D. R. P. Nr. 15 557) innen mit einem Gemisch von 2 Th. Magnesit, 2 Th. feuerfestem Thon und 1 Th. Quarz ausgestrichen und dann gebrannt.

Zur Herstellung einer Masse für Dachziegel, Gesimsen u. dgl. werden nach Rud. v. Urbanitzky in Linz (D. R. P. Nr. 18 158) Hadern, Stroh, Papierabfälle, Thierhaare u. dgl. mit hydraulischem Kalk und Wasser zu einem steifen Mörtel geknetet, dieser wird zu Dachziegel u. dgl. vorgeformt, mit einem Gemisch aus 5 Th. hydraulischem Kalk, 4 Th. Wasserglas und 1 Th. gekochtem Leinöl bestrichen, dann unter starkem Druck in die endgültige Form gepresst. Nach dem Trocknen wird der Gegenstand in heisses Leinöl getaucht und nochmals getrocknet.

Um feuersichere Platten herzustellen, wird nach J. Nagel in Galgocz (D. R. P. Nr. 19 808) ein Gemisch von frisch geglühtem Zinkoxyd und im Holländer zerkleinertem Asbest in halbfeuchtem Zustande auf ein Eisendrahtnetz aufgewalzt. Nachdem die so erzeugte Platte etwas getrocknet ist, wird sie in eine Lösung von Chlorzink gelegt und darauf wieder gewalzt. Man trocknet nun die Platte und bringt sie wieder in eine Chlorzinklösung, wäscht sie mit Wasser gut aus und walzt sie nochmals.

Zur Herstellung von Putzsteinen w[illegible]h C. Benneke in Berlin (D. R. P. Nr. 18 949) 2 Th. Gum[illegible]ner Schmirgel

und 1 Th. Terpentin unter Anwendung heisser Dämpfe gemischt. Das Gemenge wird mit Schwefel vulkanisirt und in Formen gegossen.

Künstliche Elfenbeinmasse. J. Smith Hyatt in Paris (D. R. P. Nr. 16413) mischt 40 Th. Zinkoxyd mit einer Lösung von 8 Th. Schellack in 32 Th. Ammoniakflüssigkeit, verdunstet diese und setzt die trockene Masse in erhitzten Formen einem Druck von etwa 150 At. aus.

Nach E. Müller[1]) steht die Festigkeit eines Steines in einem bestimmten Verhältniss zu seinem spec. Gew., und zwar ist die Druckfestigkeit um so grösser, je höher das spec. Gew. — Nach Versuchen von Böhme[2]) dagegen ist es vollständig unzulässig, auch nur im Entferntesten daran zu denken, dass man aus dem spec. Gew. von Kalksteinen und Sandsteinen einen Schluss auf deren ungefähre Festigkeit ziehen kann. Im Wesentlichen dasselbe gilt auch von allen anderen Bruchsteinen. Ganz unvergleichbar mit einander sind Steine von plutonischem gegenüber denen von neptunischem Ursprung.

Statistik. Es betrug im Jahre 1881, verglichen mit dem Jahre 1880, in Mengen von 1000 Kilogrammen (Tonnen) netto ausgedrückt, mehr (+) oder weniger (—), bei

	in der Einfuhr	Ausfuhr	Zollertrag
grünem Hohlglas, Tara 18 Proc. . . .	— 37,6	+ 2838,3	5258 M.
Glasmasse, rohes optisches Glas, Dachglas, Email und Glasurmasse, Tara 20 Proc.	— 6,7	+ 122,7	3216 „
Weisses Hohlglas, ungemustert und ungeschliffen, Tara 22 Proc.	— 147,6	+ 979,3	30152 „
Fenster- und Tafelglas, grün, halb und ganz weiss, ungeschliffen u. s. w. . . .	+ 9,3	+ 525,3	72260 „
Darunter bei der Einfuhr:			
Fenster- und Tafelglas in einfacher Höhe und Breite zusammen:			
bis 120 Centim. (Tara 23 Proc.) . .	— 96,6		
über 120—200 Centim. (Tara 23 Proc.)	+ 17,5		
über 200 Centim. (Tara 23 Proc.) .	+ 88,4		
Spiegelglas, roh, ungeschliffen, Tara 17 Proc.	+ 55,1	+ 271,5	107940 „
Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas, geschliffen u. s. w., mit Ausnahme des belegten, Tara 17 Proc.	+ 5,6	+ 373,3	15648 „
Dasselbe belegt, Tara 17 Proc.	+ 2,1	+ 191,5	3936 „
Behänge zu Kronleuchtern von Glas, Glasknöpfe, massives weisses Glas, nicht besonders benannt	+ 21,7	+ 25,2	39264 „
Gepresstes, geschliffenes u. s. w. Glas, soweit nicht oben schon genannt . .	— 58,3	+ 21,3	142344 „
Glasplättchen, Glasperlen, Glasschmelz, Glastropfen, Tara 23 Proc.	+ 94,1	— 122,7	49661 „
Farbiges Glas, bemaltes, vergoldetes . .	— 55,7	+ 100,2	163560 „
Milchglas und Alabasterglas, ungemustert, ungeschliffen u. s. w.	— 9,0	+ 234,9	93300 „

1) Deutsche Bauzeit. 1882 S. 23.
2) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 414.

in- (E.) und Ausfuhr (A.) von Cement und Thonwaaren (in
) im Deutschen Zollgebiete vom 1. Januar bis 1. October 1882.

		Cement	Nicht glasirtes Töpfergeschirr	Glasirtes Töpfergeschirr	Andere Thonwaaren	Porzellan
n	E.	970,5	5,6	39,1	4,8	5,2
	A.	10 973,3	192,8	154,1	273,0	904,5
urg-Altona	E.	5 218,3	53,6	167,1	78,0	26,6
	A.	56 677,5	117,7	402,1	2526,5	1247,0
ge Zollausschlüsse	E.	1 010,4	0,7	2,4	0,2	—
	A.	1 719,6	1,0	0,3	16,8	4,9
nark	E.	24,9	12,9	5,6	5,8	3,8
	A.	16 886,3	11,0	65,5	121,7	66,3
gen	E.	—	—	0,1	—	—
	A.	2 777,2	—	0,4	74,7	23,2
den	E.	0,3	—	0,1	0,8	0,3
	A.	1 697,7	0,3	5,0	59,0	35,4
nd	E.	470,9	0,3	1,0	0,3	0,3
	A.	12 943,3	25,1	141,5	403,7	120,3
reich-Ungarn	E.	3 251,1	13,7	484,7	70,9	196,4
	A.	32 034,4	553,0	937,4	295,8	241,9
iz	E.	405,9	2,6	113,0	6,7	2,4
	A.	8 181,3	93,2	110,2	511,4	252,2
reich	E.	4 840,1	28,5	67,3	60,1	59,0
	A.	1 379,7	292,4	232,1	3159,9	303,4
n	E.	376,7	2,1	9,0	10,4	4,3
	A.	10 331,9	31,7	188,4	138,0	212,4
lande	E.	2 181,3	0,2	31,1	24,8	4,3
	A.	44 195,6	233,0	160,3	858,3	264,1
ritannien	E.	2 016,7	—	5,6	90,5	8,9
	A.	821,7	5,9	7,3	149,4	1678,4
	E.	—	—	—	4,7	0,4
	A.	19,6	0,1	5,9	281,4	37,8
. Staaten von Amerika	E.	—	—	—	—	0,1
	A.	1 723,5	—	0,2	278,8	1088,3
ge Länder	E.	—	—	—	3,4	1,0
	A.	1 021,3	0,1	8,6	1387,1	277,4
Summe	E.	20 767,1	120,2	926,1	361,4	313,0
	A.	203 383,9	1557,3	2419,3	10 538,5	6757,5
nselben Zeitraum des orjahres. Menge in 00 Kilogrm. netto	E.	23 536,1	167,2	963,5	337,5	326,5
	A.	184 807,1	1733,9	2975,7	10 280,1	6141,2

V. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl und Brod.

M. F. Bonnange[1]) gibt eine statistische Uebersicht [...] die Kultur der Kartoffeln, des Roggens, Weizens, Mais, Weins u. [...] in den verschiedenen Ländern.

Nach Untersuchungen von K. Nachbaur[2]) über die Embryo[...] von ungekeimtem Roggen hatte russischer Roggen folgende [...]sammensetzung:

Wasser	11,92
Proteïnsubstanz	14,12
Fett	1,16
Gummi, Stärke, Dextrin und Holzfaser	71,17
Asche	1,63

Das spec. Gew. betrug 1,245. Die daraus in der Mühle a[...] schiedenen Embryonen hatten 1,13 spec. Gew.; 2988 Stück wogen 1 G[...] Dieselben enthielten:

Asche	4,44
Wasser	9,58
Fett	12,05
Proteïnstoffe	42,12
Lösliche Substanz	45,11

Diastatisches Ferment enthielten diese Embryonen nicht. Der auffal[...] hohe Fettgehalt ist es hauptsächlich, welcher die Veranlassung zur [...] fernung der Embryonen aus dem Getreide bei seiner Vermahlung bi[...] denn das Fett zeichnet sich durch grosse Neigung zum Ranzigwe[...] aus und dürfte auf diesen Umstand vorzugsweise das Muffigwerden [...] Mehles zurückzuführen sein.

Einige (bekannte) Apparate, Aleurometer (J. 1881. 565) u. [...] zur Untersuchung von Mehl werden beschrieben[3]).

---

1) Armengaud Public. industr. 28 S. *337.
2) Monatshefte für Chemie 1882 S. 673.
3) Armengaud Public. industr. 28 S. *452.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des Weizen-
ehles ist nach A. Tomaschek[1]) auf eine in den stärkeführenden
ndospermzellen vorkommende Proteïnsubstanz zu achten. Man bringt
r Auffindung derselben eine dünne Lage Mehl auf das Objectglas, legt
s Deckgläschen auf und lässt vom Rande aus einen Wassertropfen ein-
ehen. Nun wird sanft angedrückt und vorsichtig hin- und herge-
hoben. Zwischen den Stärkekörnchen lagern nun den Haufenwolken
nlich geformte Massen jener quellbaren, dem Gummischleim oder Leim
eichenden Substanz, oft stellenweise in solcher Ausdehnung, dass sie
i stärkerer Vergrösserung den grössten Theil des Gesichtsfeldes ein-
ehmen. Unter Glycerin, als Deckflüssigkeit angewendet, erscheint jene
ubstanz im festen Zustande in Form stumpfkantiger Körnchen im Mittel
on 0,08 bis 0,10 Mikromillim. Länge. Streut man Cochenillepulver
n die Mehlprobe, befeuchtet sie oder haucht sie bloss an, so nehmen die
'roteïnmassen alsbald eine prächtige carminrothe Färbung an und können
ann um so augenfälliger von den ungefärbt bleibenden Stärkekörnern
nterschieden werden.

Nach Wittmack[2]) soll man bei der mikroskopischen
Untersuchung des Weizenmehles die beigemengten Gewebs-
lemente berücksichtigen:

	bei Weizen	bei Roggen
Die Dicke der Fruchtschale beträgt im Durchschnitt . .	43—50 Mikromillim.	31—40 Mikromillim.
Die Epidermiszellen der Fruchtschale sind lang	116—160 „	136—400 „
sind breit	20—28 „	26—32 „
Ihre Wandung im Durchschnitt dick	5,8—6,0 „	4,3—5,8 „
Die poröse Tüpfelung ist . .	sehr dicht	weniger dicht
Die unter der Epidermisschicht liegenden Querzellen der Fruchtschale sind lang . .	114—192 „	72—90 „
sind breit	14—17 „	11—14 „
Ihre Wandung dick	5,8—8,7 „	3,3—5,0 „
Tüpfelung	sehr dicht und sehr deutlich	weniger dicht oft undeutlich
Die Kleberzellen haben einen längeren Durchmesser von .	56—72 „	40—64 „
einen kürzeren Durchm. von	32—40 „	24—40 „
Die die Mehrzahl bildenden, nahezu isodiametrischen Kleberzellen haben einen Durchmesser von	40—48 „	32—36 „
Stärkekörner	28—35 „	42—52 „

Besonders ist auf die Haare, welche die Spitze der Samen schopf-
artig bedecken, zu achten, da sich wenigstens Bruchstücke von ihnen in
jedem Mehl finden. Abgesehen von der Länge und der Dicke der Haare,

1) Zeitschrift des österr. Apothekerver. 1882 Nr. 24.
2) Verhandl. des botan. Vereins der Prov. Brandenburg 1882 S

die bei beiden Samen nicht unerheblich verschieden sind, ist es bes
die Dicke der Wandung und ihr Verhältniss zum Lumen des H
die so bedeutende Unterschiede bieten, dass man auch beim kl
Bruchstück nicht zweifelhaft ist, ob es vom Roggen oder Weizen st

	bei Weizen	bei Rogg
Die Dicke der Wand des Haares beträgt durchschnittlich . .	7 Mikromillim.	3—4 Mikro
Das Lumen ist weit	1,4—2,0 „	7,0
	selten bis 5,0 „	

Zum leichteren Auffinden der Gewebselemente empfiehlt es
das Mehl entweder auf dem Objectträger zu verkleistern, oder
Kali bez. Natronlauge zuzusetzen, um die Stärke zu zerstören (v
1881. 565).

Eine empfehlenswerthe Abhandlung über die Untersuc
von Mehl u. dgl. liefert F. v. Höhnel[1]).

Zur Nachweisung von Alaun in Mehl und Brod
A. W. Blyth[2]) in dem kalten wässrigen Auszuge ein Stück Ge
quellen und prüft diese mit Campecheholzextract. Zur quantit
Bestimmung der Thonerde wird Mehl oder Brod mit 5 Proc. Sal
haltigem Wasser kalt ausgezogen und dann gefällt (vgl. J. 1880.

Den Kupfergehalt des Brodes bestimmt J. v. d. Ber
durch Veraschen von 200 bis 300 Grm. Brod, Ausziehen mit Sal
und Fällen mit Schwefelwasserstoff. Er fand in unverfälschten B
8 bis 10, im Getreide 9,24 bis 10,8 Millionstel Kupfer, während
seiner Angabe Bäcker in Frankreich und Belgien 20 bis 250 Milli
Kupfervitriol dem Mehle zusetzen, um die Backfähigkeit zu erhöh

Nudeln werden nach Mercier[4]) jetzt vielfach statt mit S
mit dem viel billigeren Chrysanilin gefärbt.

W. Kaufmann in Halle (*D. R. P. Nr. 17813) construirt
Teigtheilmaschine, — E. Kjellberg in Stockholm (*D
Nr. 18672) einen Apparat zum Theilen und Formen
Teig, — G. Baruch (*D. R. P. Nr. 17068) eine Maschine
Walzen, Stanzen und Schneiden von Armee-Zwieback.

Backöfen. C. Anderegg in Mittweida (*D. R. P. Nr. 1
beschreibt einen Backofen mit Füllfeuerung. Die Feuergase str
unter den aus Chamotte hergestellten Herdplatten hin[5]).

Bei dem Backofen mit seitlich angebrachter O
feuerung von H. Linke in Fraustadt (D. R. P. Nr. 17121) is
aus Fig. 161 u. 162 zu ersehen, der von z aus zugängliche Backr
durch auf T-Eisen ruhende Chamotteplatten flach abgedeckt. Die
gase der beiden zur Seite des Ofens liegenden, von einander unabhä

1) Höhnel: Die Stärke und die Mehlprodukte (Kassel 1882).
2) The Analyst 1882 S. 16, 78.
3) Soc. de med. de Gand; Pharmac. Centralh. 1882 S. 422.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 428.
5) Dingl. polyt. Journ. 247 S. *30.

Feuerungen *b* durchziehen die den Backraum umgebenden Kanäle *d*, *e* und *f*, um dann von dem Sammelkanal *g* aus nach dem Schornstein zu entweichen. Kanal *i* und Oeffnung *k* dienen zur Reinigung der Züge, Oeffnungen *c* zum Ablassen des Wrasens. — Die strahlende Wärme der Feuerung und der Züge des Unterzug-Doppelbackofens von S. A. Jaenicke in Potsdam (*D. R. P. Nr. 16037) soll in Kanälen gesammelt und nach Bedarf durch mit Regulirschieber versehene Oeffnungen in die Backherde geführt werden.

Fig. 161.

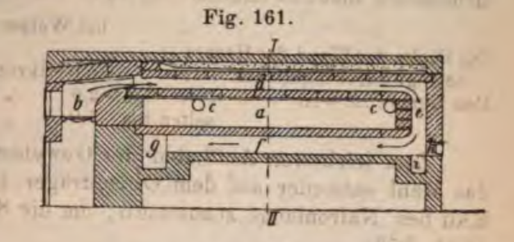


Fig. 162.

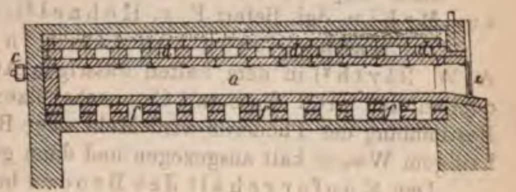
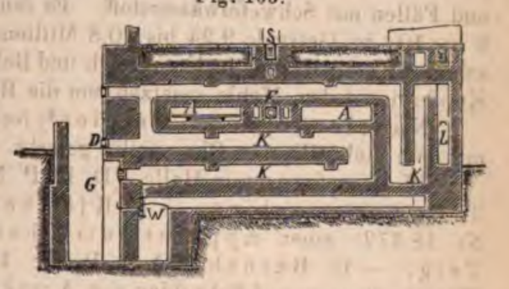


Fig. 163.



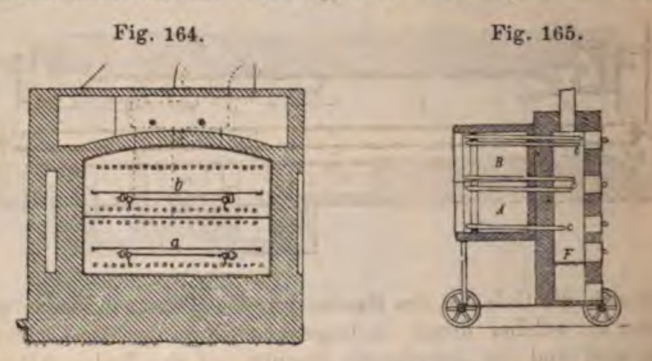
K. M. Erfurth und F. A. Wilke in Döbeln, Sachsen (*D. R. P. Nr. 17555) construirten einen Doppelbackofen, dessen oberer Backraum periodisch und dessen unterer ununterbrochen beschickt werden kann. Der obere Backofen dient zugleich als Feuerraum für den Unterofen bei ununterbrochenem Betriebe; die Feuerung für denselben ist seitlich angebracht. Die Feuergase durchströmen den Oberofen und gehen durch mittels Klappen regulirbare Oeffnungen nach den unter dem Oberofen liegenden Kanale und von hier aus in den Schornstein.

Bei dem Backofen für ununterbrochenen Betrieb von W. Lorenz in Wien (D. R. P. Nr. 19488) wird die durch Schüttfeuerung bei *G* (Fig. 163) oder Gasheizung bei *W* erzeugte Wärme durch eine grössere Anzahl neben- und übereinander liegender Kanäle *K* um die beiden Backräume *A* herum und nach dem Kamin *L* geleitet. Zwischen den Backräumen *A* befindet sich ein eigenthümlich eingerichteter Schwellapparat, welcher von dem Wasserbehälter *F* gespeist wird und von dem aus durch Anwendung von Ventilen sowohl die Hitze der Bac[illegible] räume als auch die Zuführung des Wrasen regulirbar ist.

Bei dem mit überhitztem Dampf betriebenen [illegible]

Johannes Haag in Augsburg (D. R. P. Nr. 16 717) liegen zwei von einander unabhängige Backtische *a* und *b* (Fig. 164) in zwei durch eine eiserne Wand von einander getrennten Backräumen über einander. Jeder Backraum enthält 2 Reihen Heizröhren, und zwar eine unterhalb, eine oberhalb des betreffenden Backtisches. — Nach W. A. F. Wieghorst u. Sohn in Hamburg (D. R. P. Nr. 17 944) werden die über einander liegenden Backräume *A* und *B* (Fig. 165) durch an beiden Enden zugeschweisste, theilweise mit Wasser gefüllte Rohre *c* geheizt. Die Re-

Fig. 164. Fig. 165.

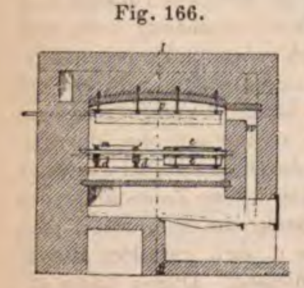


gulirung der Temperatur der Backräume erfolgt durch Verlängern oder Verkürzen des in den Feuerraum *F* ragenden Theiles der Heizrohre.

Der zerlegbare Feldbackofen von Geneste, Herrscher u. Comp. in Paris (D. R. P. Nr. 18 783) besteht aus einzelnen Gewölbstücken, welche man an einander setzt und durch Ketten zusammenhält.

Bei dem Ofen zum ununterbrochenem Backen von Biscuit von T. Vicars[1]) werden die auf Blechen gebackenen feineren Gebäcke mittels endloser Ketten *d* (Fig. 166 u. 167) durch den ganzen Backraum geführt, gewöhnlichere Sorten Biscuit, z. B. Schiffszwieback, durch ein endloses, aus dicht neben einander liegenden Kettengliedern gebildetes Band *e*. Die endlosen Ketten laufen über vierseitige Kettenräder *F*, wovon das am Auslaufende befindliche in entsprechender Weise in Umdrehung gesetzt wird. Die Geschwindigkeit der Kette richtet sich nach der Temperatur des Ofens und der Zusammensetzung der aufgegebenen Gebäcke, und zwar soll die Durchlaufszeit durch den 12,2 Meter langen Ofen zwischen 3 bis 25 Minuten schwanken können. Zur Controle der Geschwindigkeit ist die Achse des Kettenrades durch ein Hebelwerk

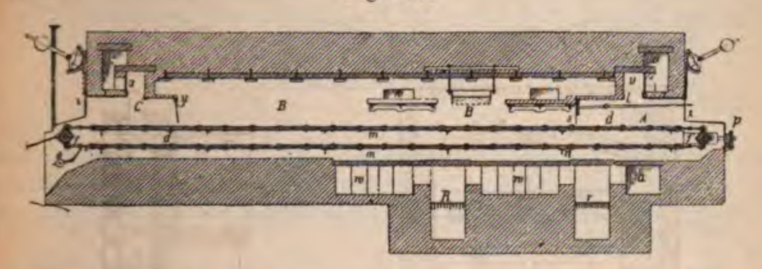
Fig. 166.



1) Prakt. Maschinenconstruct. 1882 S. 341.

mit Sperrrad mit einer Wanduhr verbunden. Die Unterstützung und Führung der in ihren Gelenken mit Rollen versehenen Ketten geschieht durch 4 kleine Längsschienen m, welche auf Querträgern n ruhen. Um das Herumnehmen etwa an das endlose Band angebackener Biscuits zu verhüten, befindet sich am Auslaufende unterhalb des schrägen Tisches, auf welchen die Biscuits von selbst fallen,

Fig. 167.



sobald sich die Gelenke des Bandes um die Trommel legen, ein Abstreicher o, welcher durch ein Gegengewicht an das Band leicht angedrückt wird und die betreffenden Biscuits auf den Boden fallen lässt. Die Lager der Kettenradachse auf der Einlaufseite sind nicht in fester Verbindung mit dem Mauerwerk, sondern lassen sich verschieben, um die Kette straff zu erhalten. Zu diesem Zwecke sind die Lager mit Schraubenspindeln versehen, welche durch die Vorderwand hindurchgehen und mittels Handräder auf jeder Seite besonders oder aber mittels der Schneckengetriebe p gemeinschaftlich angezogen werden können. Auf den Feuerrosten r und R werden Kohlen, beim Backen feinerer Biscuitsorten aber Kokes gebrannt. Jede der 3 Abtheilungen A, B und C des Ofens hat ihre eigenen, mit Schiebern versehenen Feuerzüge. Damit sich auf der Oberfläche des Gebäckes in der ersten Kammer A eine leichte Kruste bildet, ist hier eine verhältnissmässig hohe und trockene Wärme erforderlich. Zu diesem Zweck gehen die Verbrennungsgase der ersten Feuerung durch die Kanäle a und gestatten Schieber bei u, direkte Hitze eintreten zu lassen. Der die Räume A und B trennende Schieber s reicht bis fast zur Kette herunter, so dass nur eben die Biscuits hindurchgehen können. Derselbe kann durch den Hebel l bewegt werden, dessen kürzerer gezahnter Arm in eine kleine Zahnstange des Schiebers eingreift. Zur Erzeugung des im Backraum B erforderlichen Wasserdampfes lässt man in den mit Bimsstein u. dgl. gefüllten Blechtrog v von aussen durch ein Rohr Wasser einfliessen. Dieser Raum erhält die nöthige Wärme vom zweiten, theilweise auch, wenn der betreffende Schieber gezogen wird, vom ersten Roste aus und di[illegible]
Luft gelangt durch die Züge w in den Backraum. Die [illegible]
trittsöffnungen befindlichen Lagen von Ba[illegible]
Platten haben den Zweck, die eintrete[illegible]

Backwerk wirken zu lassen, sondern dieselbe möglichst zu vertheilen, sowie auch vom Feuer etwa mitgerissene feste Theilchen ablagern zu lassen. Der dritte Raum erhält die erforderliche, etwas trockenere Wärme von der zweiten Feuerung *R* durch Kanäle *x*. Die drehbare Trennungsklappe *y* wird durch das Gebäck selbst bis zu der für den Durchgang nöthigen Höhe geöffnet. Beide Enden des Ofens sind durch an Ketten mit Gegengewicht hängende Fallthüren *z* geschlossen.

Eine chronologische Uebersicht der von 1865 bis 1880 in Frankreich genommenen Patente auf Backöfen wird gegeben[1]).

Stärke und Dextrin.

Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelsorten. Die fortgesetzten Versuche von F. Heine[2]) ergeben, dass die 3 Sorten: Eos, Alkohol und Aurora als an Ertrag reiche Brennkartoffeln von stets hohem Stärkegehalt besonders zu empfehlen sind (vgl. J. 1881. 577).

Bei dem Apparate zur Gewinnung von Kartoffelstärke von W. Angele in Berlin (D. R. P. Nr. 16 221) gleiten die in der Wäsche *C* (Fig. 168) gereinigten Kartoffeln durch die Rinne *v* in die Reibe *D*, wo sie unter fortwährendem Wasserzufluss durch das Rohr *d* zu einem feinen Brei gemahlen werden. Der so verdünnte Brei fliesst in den eisernen Behälter *B*, aus welchem die Breipumpe *P* denselben durch Rohr *w* nach dem Fruchtwassersieb *g* pumpt, welches an 4 Armen *b* hängt und in eine hin- und hergehende Schüttelbewegung versetzt wird. Durch die Brause *c* gleichmässig auf die ganze Siebfläche gesprengtes Wasser spült die Stärke von den Fasern ab. Die Milch läuft durch die Rinne *z* nach der Milchmulde *N* des bereits früher (vgl. J. 1881. 579) näher beschriebenen Auswaschapparates *F*, während der Brei über das Sieb gleitet und auf die Breimühle *H* fällt. Hier werden alle noch nicht durch die Reibe zerrissenen Stärkezellen aufgeschlossen und durch die Rinne *h* in den Auswaschapparat *F* geleitet, wo die Stärke vollständig von den Holzfasern getrennt wird. Durch eine Spirale *i* gleitet der dünnflüssige Brei in der sich drehenden Siebtrommel bis *e*. Die Stärkemilch läuft durch die Siebtrommel nach der Milchmulde *N*, die Pülpe (Holzfasern) verlässt den Auswaschapparat durch die Oeffnung *n* und fällt in den Pülpebehälter *o*. Die Flüssigkeit aus der Milchmulde fliesst auf das Raffinirsieb *K*, welches ebenfalls eine Schüttelbewegung macht und mit feinster Seidengaze bespannt ist, um die Absonderung auch der geringsten Unreinigkeit von der Stärkemilch zu bewirken. Die nun raffinirte Milch fliesst in den Milchbehälter *m* und die unreine ammmasse nach dem Pülpegefäss *o*. Aus dem Behälter *m* wird die h durch die Pumpe *l* nach dem Absatzbehälter gepresst, während

gaud Public. industr. 28 S. 373.
rift f. Spiritusindustrie 1882 S. 100.

Pülpe aus dem Behälter *o* durch Pumpe *u* nach dem Pülpebehälter chafft wird.

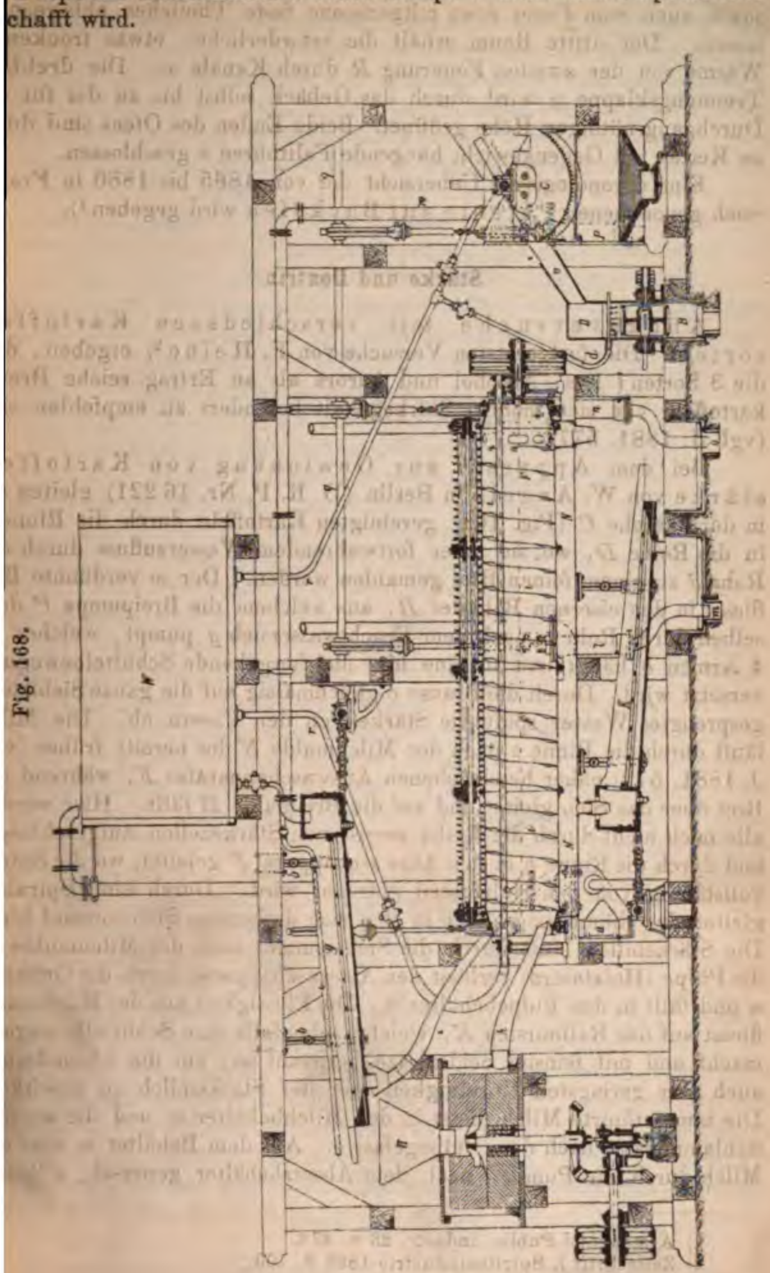


Fig. 168.

Das zur Fabrikation nothwendige Wasser hebt die Pumpe *a* nach dem Behälter *W*, von welchem aus dasselbe nach den verschiedenen Maschinen mittels Rohrleitungen *r* vertheilt wird. Sämmtliche Maschinen werden durch zwei Transmissionswellen *q* getrieben. Die Haupttransmission macht 200 Umdrehungen in der Minute, die Nebentransmission aber, an welcher die Pumpenexcenter sitzen, nur 50 Umgänge. — W. Th. Jebb in Buffalo (*D. R. P. Nr. 17 815) beschreibt die Herstellung von Stärke und Glycose aus Mais.

Die Stärkefabrik von J. Gaudet in Magneux-le-Gabion, Loire, wird von Champonnois[1]) beschrieben.

P. Fliessbach in Kurow (*D. R. P. Nr. 19 754) empfiehlt für Stärkefabriken einen mit Kies, Sand und Kohle gefüllten Filtrationsapparat, um das erforderliche Wasser zu klären, — C. Rudolph u. Comp. in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 18 712 u. 19 593) Einsatzkosten für Schleudern bei der Stärkefabrikation. — Die Gewinnung von Arowroot in Queensland wird kurz besprochen[2]).

Die Zusammensetzung der Stärke untersuchte F. Salomon[3]). Da die Zusammensetzung der Dextrose der Formel $C_6H_{12}O_6$ entspricht, so geben 100 Th. reiner Stärke nach der Formel $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ 111,11 Th. Dextrose, bei Annahme der Nägeli'schen Stärkeformel $C_{36}H_{62}O_{31}$ aber 109,09 Th. Salomon fand nun bei der Verzuckerung nach dem Sachsse'schen Verfahren 111,16 und 111,11 Proc. Dextrose, so dass die Zusammensetzung der reinen Kartoffelstärke der Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $xC_6H_{10}O_5$ entsprechen muss. Er meint ferner, man sei nicht berechtigt die durch die Sachsse'sche Verzuckerungsmethode in Vereinigung mit Allihn's Reductionsverfahren gewonnenen analytischen Daten auf alle Stärkearten ohne Weiteres auszudehnen; es scheine vielmehr die Controle durch die Feststellung des spec. Gew. der entstandenen Produkte unerlässlich. Die Constitution der Reisstärke, sowie ihre Elementarzusammensetzung ist höchst wahrscheinlich mit derjenigen der Kartoffelstärke identisch.

Zucker.

Stärkezucker.

Bei der Umwandlung stärkemehlhaltiger Stoffe in Maltose nehmen P. Leplay und A. Cuisinier in Paris (D. R. P. Nr. 19 125) im Malze zwei verschiedene Fermente an, die „Dextrinase", welche Stärkemehl in Dextrin umwandelt, und die „Maltase", welche Dextrin in Maltose umwandelt. Um reine krystallisirte Maltose oder [illegible]en Maltosesyrup herzustellen, soll die Malzmenge 40 bis 50 Proc. [illegible]ngewendeten Stärkemehles betragen und das Einmaischen in dem [illegible]is 20fachen Gewicht Wasser bei 70° erfolgen. Durch ein Osmose-

[1]) [illegible]gaud Public. industr. 28 S. *67.
[2]) [illegible]r Drug. News 1882 S. 8.
[3]) [illegible]f. prakt. Chemie 25 S. 348; 26 S. 324.

rfahren kann dann die Maltose von nicht krystallisirbaren Stoffen ge-
nnt werden. Oder man erwärmt das Stärkemehl mit dem 12 bis
fachen Gewicht Wasser auf 70° und mischt dann mit einem Malzauf-
sse, welcher 25 bis 30 Proc. des Gewichtes der angewendeten Stärke
Malzmehl enthält. Die Temperatur der Mischung soll nicht über
° gehen. Die Umwandlung in Maltose wird dann so vollständig, dass
e Osmose nicht nöthig ist und die Lösung gleich eingedampft werden
nn (vgl. J. 1881. 583).

Nach A. Herzfeld[1]) unterscheidet sich die Maltose von der
ycose durch geringere Löslichkeit in Alkohol, stärkere Ablenkung des
larisirten Lichtes (J. 1879. 688; 1881. 583), geringere Reductions-
higkeit gegen Fehling'sche Lösung (J. 1880. 612). Durch Alkalien
rd sie ebenso leicht zersetzt wie Milchzucker und Glycose. Zur Her-
llung von Maltose wurde 1 Kilogrm. Kartoffelstärke verkleistert, auf
Liter verdünnt und mit Malzaufguss, welchen man durch Digeriren
n 200 Grm. Malz mit 1 Liter Wasser bei 30 bis 40° erhält, versetzt.
ır Verzuckerung wird die Maische mindestens 1 Stunde auf einer Tem-
ratur von 57 bis 60° erhalten, darauf filtrirt und auf ein Volumen von
bis 3 Liter eingedampft. Der erhaltene dünne Syrup wird mit so viel
arkem Alkohol versetzt, dass mit Berechnung des Wassergehaltes 50-
s 60proc. Spiritus entsteht, kräftig geschüttelt und über Nacht stehen
lassen. Es scheidet sich schon dabei der grösste Theil des Dextrins als
yrup ab, von welchem man den überstehenden Alkohol mittels Hebers
zieht. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand auf dem
Vasserbade concentrirt, bis derselbe einen fadenziehenden Syrup bildet.
Dieser Syrup wird wiederholt mit 80proc. Alkohol in Mengen von je 2
iter kochend ausgezogen, die Extracte abgegossen und 24 Stunden stehen
elassen. Während dieser Zeit scheidet sich am Boden des Gefässes ein
Theil des Zuckers wieder aus, gleichzeitig aber auch eine gewisse Menge
Dextrin, welches sich in dem heissen Alkohol gelöst hatte. Destillirt
nan nun nach 24 Stunden den mittels Hebers vom unterstehenden Syrup
getrennten Alkohol ab und dampft den Rückstand zur Syrupconsistenz
in, so beginnt die Krystallisation stets nach einigen Tagen. Man be-
chleunigt dieselbe dadurch, dass man einige Krystalle von Maltose in
len Syrup einrührt. Der erhaltene feste Kuchen wird in einer Reib-
chale mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei angerieben und abge-
resst, der Pressrückstand noch einmal in derselben Weise behandelt und
larauf aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Zu diesem Zwecke löst man je
100 Grm. von dem abgepressten Kuchen mit 30 Kubikcentim. Wasser, fügt
zu der heissen Lösung 260 Kubikcentim. 90proc. Alkohol, filtrirt und
schüttelt das Filtrat unter Hinzufügen einiger Maltosekrystalle eine Zeit
lang kräftig. In einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken
Krystallbrei, welchen man durch Absaugen und Nachwaschen mit abso-
lutem Alkohol von der Mutterlauge befreit und abpresst. Diese Mutter-

1) Berichte a. d. physiol. Laboratorium der Univ. Halle Heft 4 S. 15.

lauge enthält noch eine bedeutende Menge Maltose, sie wurde mit einem Liter absolutem Alkohol und 250 Kubikcentim. Aether versetzt; es scheidet sich ein Syrup ab, welcher bei öfterem Umrühren der Flüssigkeit im Verlauf von höchstens 48 Stunden krystallinisch erstarrt. Mit Methylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet hat die Maltose die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$. Mit dem Wild'schen Polaristrobometer ergab sich ein Drehungsvermögen von (α) D = 140,6°; dasselbe nimmt aber mit der Verdünnung ab.

Das Natriumsalz, $C_{12}H_{21}O_{11}Na$, entspricht in seiner Zusammensetzung der entsprechenden Milch- und Rohrzuckerverbindung, während dem Glycose-Natrium die Formel $C_6H_{11}O_6Na$ zukommt. Die Verbindungen der alkalischen Erden mit Maltose zersetzen sich bei längerem Trocknen unter Gelbfärbung, desgleichen beim Kochen mit Wasser. Maltosecalcium $C_{12}H_{20}CaO_{11} + H_2O$ wurde dadurch erhalten, dass die wässrigen Lösungen von äquivalenten Mengen von Maltose und Calciumoxydhydrat mit Alkohol gefällt wurden. Es gelingt nicht, durch entsprechende Veränderung des Verhältnisses zwischen Kalk und Zucker ein höheres als das einbasische Salz zu erhalten. Beim Kochen der wässrigen Lösung bildet sich ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich dem des dreibasischen Zuckerkalks entspricht, welcher sich aber sofort unter allmählichem Gelb- und Braunwerden zersetzt. Mit Baryt und Strontian erhält man nur die einbasischen Verbindungen $C_{12}H_{20}O_{11}Ba.H_2O$ und $C_{12}H_{20}O_{11}Sr.H_2O$. Die Acetylverbindung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$. Das Reductionsvermögen der Maltose ist bekanntlich ungefähr $^2/_3$ so gross als das der Dextrose. Versetzt man aber eine Maltoselösung, welche mit überschüssiger Fehling'scher Lösung bis zur völligen Abscheidung des Kupferoxyduls behandelt worden war, mit so viel Salzsäure, dass nicht nur die Weinsäure des Seignettesalzes, sondern auch Mineralsäure in freiem Zustande vorhanden ist, so erlangt das Filtrat von Kupferoxydul schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen eine gewisse Reductionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung wieder, und zwar ist die Menge des jetzt abgeschiedenen Kupferoxyduls ungefähr halb so gross, als die ursprünglich erhaltene, so dass also die Summe der reducirenden Kräfte der Maltose vor und nach der Inversion ungefähr gleich der reducirenden Kraft der Glycose ist.

L. Cuisinier[1]) erhielt durch Behandlung von Maltose mit Kalk feine Krystallnadeln der Verbindung: $C_{12}H_{20}O_{10}.CaO.H_2O$, welche er Kalkmaltat nennt. Durch Ausfällung des Kalkes mit Oxalsäure erhielt er das Saccharin der Maltose, $C_6H_{10}O_5$, Maltosaccharin genannt, während das von Peligot hergestellte Saccharin passend Glycosaccharin zu nennen ist.

Die Ueberführung von Stärke in Zucker durch Diastase wird nach W. Detmer[2]) namentlich durch Zusatz von w[...]

1) La sucrer. indig. 19 S. 244 u. 278.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie 7 S. 1.

ensäure begünstigt; auch geringe Mengen von Phosphorsäure und
ure beschleunigen die Stärkeumbildung, grössere Säuremengen
n die Diastase unwirksam. Phenol beeinträchtigt die Zucker-
g nicht wesentlich. Kalilauge stört die Wirkung des Malz-
tes.

Zur Herstellung von reinem wasserfreiem Stärke-
er-Dextroseanhydrid, $C_6H_{12}O_6$, concentrirt man nach
xhlet in München (D. R. P. Nr. 17465 und 17520) Stärke-
rlösung im Vacuum, bis eine Probe nach dem Erkalten kaum noch
ar ist. Der so erhaltene, nicht über 70° warme Syrup wird in ge-
senen Gefässen mit kochend heissem Methylalkohol gemischt. Die
e des zu verwendenden Holzgeistes hängt von der Reinheit des
ezuckers und von der erwarteten Beschaffenheit des Produktes ab.
endet man gewöhnlichen, 20 bis 30 Proc. Nichtzucker enthaltenden
ezucker, so nimmt man auf 100 Th. Syrup 70 bis 80 Th. Holz-
und lässt in geschlossenen Gefässen bei einer Temperatur von 30
)° krystallisiren. Die Krystallisation wird durch Einwerfen von
rfreiem, krystallisirtem Stärkezucker beschleunigt. Die körnige
kann man mittels Schleudern oder Pressen von der Flüssigkeit
n und durch Aussüssen weiter reinigen. Um körnigen, porösen
ezucker in festen Stücken, mit deutlich ausgebildeten, glänzenden
allen von dem Ansehen der Zuckerraffinade zu erhalten, concentrirt
ine vollkommen klare und farblose, von fremden Stoffen möglichst
Stärkezuckerlösung im Vacuum bis zur genannten Beschaffenheit.
yrup muss dabei völlig klar bleiben, da ein in Folge von Krystall-
ig auch nur wenig getrübter Syrup für die nachfolgende Behand-
der gebildeten wasserhaltigen Krystalle wegen, ungeeignet ist.
nischt nun 100 Th. des klaren, 70° warmen Syrups mit 10 bis 25
ochend heissem, möglichst reinen Methylalkoholes, bis die Masse
förmig dünn syrupös wird, und füllt noch heiss in verschliessbare
he Formen. Man lässt nun langsam auf 30 bis 35° abkühlen und
die Masse auf dieser Temperatur, bis die Krystallisation nach 2
Tagen beendigt ist, worauf das Flüssiggebliebene abgesaugt wird.
cht man dichten und festen Zucker, so sättigt man nach dem Ab-
n des Flüssiggebliebenen die poröse Masse ein- oder zweimal mit
Mischung von 100 Th. concentrirtem Syrup und 80 bis 100 Th.
eist. Diese Operation, wie die fernere Krystallisation kann bei
nlicher Temperatur erfolgen. Ist die gewünschte Dichtigkeit er-
, so wird der flüssige Theil abgesaugt und mit möglichst reinem
lalkohol verdrängt und ausgedeckt; 5 Proc. vom Gewicht des
rs genügen für letzteren Zweck. Man nimmt nun die festen Brode
en Formen und beseitigt den Methylalkohol aus denselben, indem
ie in eine Vacuumpfanne mit gut gekühlter Vorlage bringt und den
illirt. Man thut dies anfänglich bei einer Tempe-
rt erst d[illegible]eratur auf 50 bis 60°, wenn die
ist. [illegible]ucker einige Stunden bei der

letzteren Temperatur in der Luftleere erhalten wird, so kann man weder durch den Geschmack, noch durch den Geruch eine Spur von dem Methylalkohol wahrnehmen. Von der abgesaugten Flüssigkeit erhält man den Methylalkohol gleichfalls wieder durch Destillation im Vacuum oder in gewöhnlicher Weise. Der ganze Verlust an Methylalkohol beträgt 0,1, so dass der wirkliche Verbrauch davon für das letzte Verfahren nur 2 bis 2,5 beträgt.

Der bisher erzeugte Stärkezucker enthält ausser Wasser 20 bis 30 Proc. unkrystallisirbare und unvergährbare Stoffe von gummiartiger Natur. Um hieraus einen reinen Stärkezucker mit krystallischem Gefüge herzustellen, empfiehlt Soxhlet ferner die Verflüssigung und Entfernung der genannten Stoffe unter Zuhilfenahme von Aethyl- und Methylalkohol und die Krystallisation von Traubenzucker durch Herstellung eines passend concentrirten gereinigten Syrups, welchen man bei einer Temperatur von mehr als 30° erstarren lässt. Man schmilzt festen Stärkezucker im Wasser- oder Dampfbad und mischt den erhaltenen Syrup mit 70 bis 80 Proc. Weingeist von 80° Tr. oder reinem unverdünntem Holzgeist. Diese dünn syrupöse Masse wird mit gepulvertem Stärkezucker gemischt und an einem nicht zu kalten Ort 8 Tage lang der Erstarrung überlassen, während welcher Zeit die Masse oft umgerührt werden muss. Dasselbe kann auch mit noch nicht erstarrtem Syrup, welcher für die Gewinnung von festem Stärkezucker dargestellt wurde, geschehen und kann man auch den einen oder den anderen Syrup so weit erstarren lassen, dass er sich noch kneten lässt, und ihn dann mit den angegebenen Mengen Weingeist oder Holzgeist mittels passender Vorrichtungen innig mischen. Der Wassergehalt der Flüssigkeit muss so gross sein, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Abscheidung eines flüssigeren Theiles erfolgt. Für einen stark eingedampften Zuckersyrup kann man einen mehr verdünnten Spiritus und für einen dünneren Syrup einen stärkeren Spiritus anwenden. Der auf die Weise erhaltene Krystallbrei wird mit Hilfe einer sehr kräftigen Filterpresse oder hydraulischen Presse stark ausgedrückt und in einer Centrifuge geschleudert. Ein weiteres Aussüssen oder Ausdecken mit den Verdünnungsflüssigkeiten ist sehr empfehlenswerth. Alle diese Operationen werden, so weit als möglich, in geschlossenen Gefässen ausgeführt, um Alkoholverluste durch Verdampfung zu vermeiden. Der Alkohol wird von den trockenen und pulverigen Presskuchen oder den geschleuderten Massen durch Abdestilliren im Vacuum getrennt und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Der entgeistete Syrup wird mit Wasser gemischt, mit Knochenkohle entfärbt und in der Vacuumpfanne bei einer Temperatur von nicht mehr als 60° eingedampft. Zur Herstellung von festem durchscheinendem Stärkezucker, dem gewöhnlichen Dextrosehydrat, $C_6H_{12}O_6.H_2O$, mit deutlich krystallinischer Structur soll Stärkezuckersyrup bei einer Temperatur von über 30° erstarren. Während Stärkezuckerlösung nach Soxhlet bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise erstarrt, dass sich undurchsichtige, warzige Anhäufungen mikroskopischer Krystalle

Tafelform bilden, entstehen bei einer Temperatur von über 30° aus
kezuckerlösungen von entsprechend hoher Concentration durch-
ige säulenförmige, mit freiem Auge deutlich sichtbare Krystalle.
Stärkezuckerlösung, welche nur wenige fremde Bestandtheile ent-
en darf, wird im Vacuum concentrirt, bis der Syrup, bei 90° gewogen,
spec. Gew. von 1,37 bis 1,48, am besten aber 1,40 bis 1,42 zeigt.
d der Syrup während der Verdampfung, oder wenn diese unterbrochen
, trübe, dann sind Krystalle genug zur Einleitung des krystallini-
n Erstarrens vorhanden; bleibt aber der Syrup klar, dann muss ein
il des auf 80 bis 90° erhitzten Syrups stark gerührt werden, bis er
e wird. Man mischt ihn dem übrigen Syrup bei und füllt in Formen.
den zähen Syrup leichtflüssiger zu machen, erwärme man ihn vor
Einfüllen in Formen auf 80 bis 90°. Die Krystallisation erfolgt
schönsten, wenn die Masse bis zu einer Temperatur von 35 bis
langsam abgekühlt und bei dieser Temperatur am besten in einem
sserbad bis zum völligen Erstarren so gleichmässig als möglich er-
en wird. Für weniger reine Zuckerlösungen ist eine Temperatur
35 bis 40°, für reinere eine solche von 40 bis 50° empfehlenswerth.
lie Masse nach 2 bis 3 Tagen fest geworden, so müssen die Formen
ekehrt werden, um die kleinen Flüssigkeitsreste zu vertheilen und
Erstarren zu bringen. Die noch im feuchten Zustande aus den
nen genommenen Stücke werden bei gewöhnlicher Temperatur oder
siger Wärme getrocknet, der Alkohol wird aus dem Syrup durch
tillation in einer Vacuumpfanne mit gekühlter Vorlage wiederge-
nen. Der rückständige Syrup kann nach der Entfärbung wie Stärke-
ip verwendet oder mit Schwefelsäure auf festen Stärkezucker gekocht
den.

A. Behr[1]) macht Mittheilungen über Krystallisation des
sserfreien Traubenzuckers aus wässeriger Lösung.
er krystallisirten, wasserfreien Traubenzucker in die concentrirte
ung von gewöhnlichem Traubenzucker einrührte, war am nächsten
gen die Masse mit Krystallen erfüllt, welche sich nach dem Waschen
Methylalkohol als Traubenzuckeranhydrid erwiesen. Die ver-
dete Lösung enthielt etwa 18 Proc. Wasser und in 100 Th. Trocken-
stanz 87,5 Th. Traubenzucker; doch zeigte es sich bald, dass sowohl
Reinheit, als auch die Concentration der Masse innerhalb ziemlich
ter Grenzen schwanken kann, die beste Concentration aber einem
ssergehalte von 12 bis 15 Proc. entspricht. Je reiner die Masse ist,
so rascher geht die Krystallisation von statten; doch sollte die Rein-
t nicht unter 85 fallen. Die Krystallisation findet am besten bei 30
35° statt. Weitere Versuche zeigten, dass für concentrirte Lösungen
bei etwas erhöhter Temperatur die Krystallisation des Anhydrids
st ohne Einführung von wasserfreiem Traubenzucker das normale
halten ist. Bei Herstellung eines reineren, höher werthigen Pro-

Gesellschaft 1882 S. 1104.

duktes aus dem durch Einwirkung starker Säuren auf Stärke gewonnenen Stärkezucker ist es schwer, das aus wässeriger Lösung erhaltene Hydrat durch Pressen oder Schleudern zu reinigen, da die sehr kleinen und blättrigen Krystalle den Syrup ungemein hartnäckig festhalten und ein Verarbeiten hoch concentrirter Lösungen überhaupt unmöglich ist. Die Krystallisation des wasserfreien Traubenzuckers dagegen ist mehr ähnlich derjenigen des Rohrzuckers: die säulenförmigen Krystalle legen sich nicht so fest an einander und entlassen den Syrup leicht, so dass man mit sehr concentrirten Lösungen arbeiten kann. Behr hat mit Erfolg verschiedene bei der Raffination des Rohrzuckers gebräuchliche Maschinen für die Raffination des Traubenzuckeranhydrids angewendet. Auch das erhaltene Produkt nähert sich in vielen seiner Eigenschaften dem Rohrzucker und kann denselben in manchen Anwendungen voraussichtlich ersetzen. Seine Süssigkeit verhält sich zu der des Rohrzuckers etwa wie $1:1^2/_3$. — O. Hesse[1]) macht hierzu geschichtliche Bemerkungen.

Zur Herstellung von reinem Traubenzucker wird nach W. Müller[2]) in einer Mischung von 600 Kubikcentim. 80procentigen Alkohols und 30 bis 40 Kubikcentim. rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Schütteln im Laufe von 3 bis 4 Wochen so viel fein pulverisirter Rohrzucker aufgelöst, wie aufgenommen werden kann. Die Lösung wird durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtrirt, dann an einem kühlen Orte stehen gelassen; die Ausscheidung erfolgt im Wesentlichen nach Verlauf von 4 bis 6 Wochen. Wenn die Krystallmasse nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgegossen; es wird nun Alkohol von 90 Proc. zugesetzt und die Mischung bleibt bis zum folgenden Tag stehen. Die Krystallmasse, welche eine zusammenhängende Schicht auf dem Boden bildet, wird dann mit einem Glasstab zerstossen und auf ein Saugfilter gebracht. Sobald die Flüssigkeit auf diese Weise so viel wie möglich entfernt ist, wird die Masse unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, worauf sie wieder auf ein Saugfilter kommt und dieser Reinigungsprocess wird wiederholt, bis die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Dann wird der Traubenzucker 24 bis 48 Stunden an einem einigermaassen warmen Orte und dann bei derselben Temperatur einige Tage über Chlorcalcium getrocknet. Um den letzten, übrigens geringen Rest Wasser zu entfernen, muss man bei höherer Temperatur trocknen. Der so dargestellte Traubenzucker, welcher eine wasserklare Lösung gibt, ist ebenso rein, wie der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte; er schmilzt bei 146° und wird beim Behandeln mit concentrirter H_2SO_4 nicht schwarz (enthält also weder Lävulose noch Rohrzucker) (vgl. J. 1872. 533). — Nach Versuchen von J. G. Otto[3]) ist dieses Verfahren gut. Entgegen den Angaben von Soxhlet (J. 1880. 616) gaben die Bestimmungen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2349.
2) Journ. für prakt. Chemie 26 S. 78.
3) Journ. für prakt. Chemie 26 S. 87.

ubenzuckers mit Knapp'scher und Fehling'scher Lösung
immende Resultate.

gewichtsanalytische Bestimmung des Trauben-
s wird von F. Allihn[1]) besprochen. Zur Herstellung der
en Kupferflüssigkeit werden einerseits 173 Grm. Seignettesalz
Grm. Kalihydrat in Wasser gelöst und zu 500 Kubikcentim.
t, andererseits werden 34,6 Grm. krystallisirter Kupfervitriol
r gelöst und gleichfalls zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt. Beide
, die alkalische Seignettesalzlösung und die Kupfervitriollösung
getrennt aufbewahrt und erst kurz vor dem Versuch zusammen-
Man bringt nun 30 Kubikcentim. obiger Seignettesalzlösung
Kubikcentim. Kupfervitriol in ein etwa 300 Kubikcentim. fassen-
erglas und erhitzt über freiem Feuer oder auf dem Sandbade zum
Zu der siedenden Flüssigkeit lässt man jedesmal aus einer
25 Kubikcentim. der Zuckerlösung (welche
hr als 1 Proc. Zucker enthalten darf) zu-
kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt
schiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtri-
ent man sich der von Soxhlet zu diesem
vorgeschlagenen Asbestfilter (Fig. 169). Ein
rbrennungsrohr von 10 Centim. Länge wird
Ende etwa zur halben Stärke ausgezogen
weite Theil des Rohres zu $^1/_4$ mit frisch aus-
n, langfaserigem, weichem Asbest gefüllt.
der Asbestlage bei *a* wird ein kleiner Pfropfen
wolle angebracht, damit nicht Theilchen der
hicht, welche sich beim Filtriren etwa los-
ben, mitgerissen werden. Es ist hierbei zu
, dass der Asbest nicht zu locker und auch
fest gestopft wird. Im ersten Falle kann
was Kupferoxydul mit durchgerissen werden,
en geht das Filtriren zu langsam von statten.
gut, nachdem der Asbest ziemlich fest gedrückt
einen kleinen, ganz lockern Asbestpfropfen
setzen. Das Kupferoxydul vertheilt sich alsdann beim Filtriren
, während es sonst eine zusammenhängende Schicht bildet,
as Filtriren einigermaassen erschwert. Beim Filtriren wird oben
eiten Theil des vorher gewogenen Filtrirröhrchens mittels eines
rten Stopfens ein kleiner Trichter aufgesetzt und das so vor-
Röhrchen behufs schnelleren Filtrirens mit einer Saugvor-
in Verbindung gesetzt. Nach mehrmaligem Decantiren bringt
Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus,
schliesslich mit Alkohol und Aether nach, um das Trocknen

Fig. 169.



---

[1]) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzuck[illegible], 865; Neue
f. Rübenzucker 9 S. 317.

zu beschleunigen. Gewöhnlich bleibt nach dem Auswaschen des Becherglases noch eine Spur Kupferoxydul darin zurück, welche ziemlich hartnäckig an den Wänden festhaftet. Man entfernt sie vermittels eines Glasstabes, dessen vorderes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogen ist. Das Trocknen lässt sich am besten im erhitzten Luftbad ausführen und nimmt kaum $^1/_4$ Stunde in Anspruch. Die Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer geschieht im Filtrirröhrchen selbst, indem man letzteres geneigt über der Spitze einer Flamme einspannt und einen mittels gesättigter Lösung von Kaliumchromat in concentrirter Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom hindurchleitet. Die Reduction erfolgt schon bei mässiger Hitze und dauert nur wenige Minuten. Sie ist beendet, wenn der Niederschlag die charakteristische Kupferfarbe angenommen hat, und wenn sich am kalten Ende des Röhrchens keine Wassertröpfchen mehr bilden. Man hüte sich die Stelle des Filtrirröhrchens, an welcher sich die Glaswolle befindet, direkt zu erhitzen. Die Glaswolle enthält nämlich Bleiverbindungen; und diese würden alsdann reducirt werden und eine Gewichtsverminderung des Röhrchens herbeiführen. Da das heisse Kupfer sich an der Luft wieder oberflächlich oxydirt, so muss man es im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Nachdem dies geschehen, bringt man das Röhrchen in den Exsiccator und bewahrt es dort bis zum Zurückwägen auf.

Bezeichnet man mit x die Menge des Traubenzuckers, mit y die des gefundenen Kupfers so ergibt sich für die Berechnung des Traubenzuckers die Gleichung: $y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2$

Um nicht bei jedem einzelnen Versuche die ziemlich umständliche Berechnung von x durchführen zu müssen, hat Verf. für alle y-Werthe zwischen 10 und 463 (entsprechend den x-Werthen zwischen 6,1 und 249,9) die zugehörigen x-Werthe berechnet und in der folgenden Tabelle (S. 693) zusammengestellt. Bei Benutzung derselben sucht man die gefundene Kupfermenge (in Milligrammen) darin auf und kann sofort die entsprechende Traubenzuckermenge in der nebenstehenden Rubrik ablesen. — P. Degener[1]) macht hierzu Bemerkungen.

Polarimetrische Bestimmung der Glycose. Nach E. Lebaigue[2]) ist das Drehungsvermögen der Glycose $(\alpha)\,D = 48{,}5$ bis $48{,}1^0$, nach Guichard 47,8 bis $48{,}3^0$.

Zur Bestimmung von Dextrose, Maltose und Dextrin in Amylose oder Stärkezucker werden nach H. W. Wiley[3]) 10 Grm. des zu untersuchenden Zuckers in Wasser gelöst, zu 1 Liter verdünnt, und mit Fehling'scher Lösung und Ferrocyankalium als Indicator titrirt. Man erhält so den Gesammtgehalt an reducirenden Stoffen, das Reductionsvermögen der Dextrose zu 100, das der Maltose zu 62 angenommen. Eine zweite Probe von 10 Grm. zu 100 Kubikcentim. gelöst, im 200-Millim.-Rohr polarisirt gibt die Gesammtdrehung sämmtlicher Stoffe,

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 736.
2) Rép. Pharm. 38 S. 391.
3) Chemic. News 46 S. 175.

Traubenzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Traubenzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Traubenzucker Milligr.
6,1	102	51,9	194	99,4	286	148,8	378	200,3
7,1	104	52,9	196	100,5	288	149,9	380	201,4
8,1	106	54,0	198	101,5	290	151,0	382	202,5
9,0	108	55,0	200	102,6	292	152,1	384	203,7
10,0	110	56,0	202	103,7	294	153,2	386	204,8
11,0	112	57,0	204	104,7	296	154,3	388	206,0
12,0	114	58,0	206	105,8	298	155,4	390	207,1
13,0	116	59,1	208	106,8	300	156,5	392	208,3
14,0	118	60,1	210	107,9	302	157,6	394	209,4
15,0	120	61,1	212	109,0	304	158,7	396	210,6
16,0	122	62,1	214	110,0	306	159,8	398	211,7
17,0	124	63,1	216	111,1	308	160,9	400	212,9
18,0	126	64,2	218	112,1	310	162,0	402	214,1
18,9	128	65,2	220	113,2	312	163,1	404	215,2
19,9	130	66,2	222	114,3	314	164,2	406	216,4
20,9	132	67,2	224	115,3	316	165,3	408	217,5
21,9	134	68,2	226	116,4	318	166,4	410	218,7
22,9	136	69,3	228	117,4	320	167,5	412	219,9
23,9	138	70,3	230	118,5	322	168,6	414	221,0
24,9	140	71,3	232	119,6	324	169,7	416	222,2
25,9	142	72,3	234	120,7	326	170,9	418	223,3
26,9	144	73,4	236	121,7	328	172,0	420	224,5
27,9	146	74,4	238	122,8	330	173,1	422	225,7
28,8	148	75,5	240	123,9	332	174,2	424	226,9
29,8	150	76,5	242	125,0	334	175,3	426	228,0
30,8	152	77,5	244	126,0	336	176,5	428	229,2
31,8	154	78,6	246	127,1	338	177,6	430	230,4
32,8	156	79,6	248	128,1	340	178,7	432	231,6
33,8	158	80,7	250	129,2	342	179,8	434	232,8
34,8	160	81,7	252	130,3	344	180,9	436	233,9
35,8	162	82,7	254	131,4	346	182,1	438	235,1
36,8	164	83,8	256	132,4	348	183,2	440	236,3
37,8	166	84,8	258	133,5	350	184,3	442	237,5
38,8	168	85,9	260	134,6	352	185,4	444	238,7
39,8	170	86,9	262	135,7	354	186,6	446	239,8
40,8	172	87,9	264	136,8	356	187,7	448	241,0
41,8	174	89,0	266	137,8	358	188,9	450	242,2
42,8	176	90,0	268	138,9	360	190,0	452	243,4
43,9	178	91,1	270	140,0	362	191,1	454	244,6
44,9	180	92,1	272	141,1	364	192,3	456	245,7
45,9	182	93,1	274	142,2	366	193,4	458	246,9
46,9	184	94,2	276	143,3	368	194,6	460	248,1
47,9	186	95,2	278	144,4	370	195,7	462	249,3
48,9	188	96,3	280	145,5	372	196,8		
49,9	190	97,3	282	146,6	374	198,0		
50,9	192	98,4	284	147,7	376	199,1		

ei Dextrose = 52, Maltose = 139, Dextrin = 193. Von derselben be werden 10 Kubikcentim. 2 bis 3 Minuten lang mit einer Lösung Cyanquecksilber (120 Grm. $Hg(CN)_2$ und 120 Grm. NaOH auf

1 Liter) im Ueberschuss (20 bis 25 Kubikcentim.) gekocht, m säure angesäuert, auf 50 Kubikcentim. gebracht und im 500- Rohr polarisirt, um die dem Dextrin zukommende Drehung zu e Bezeichnet man die reducirende Wirkung der Dextrose mit d, d tose mit m, so ist R = d + 0,62 m. Für die erste Polarisatio sich P = 52 d + 139 m + 193 d', für die zweite P' = 193 d' m = P — P' 52 R ÷ 106,76, ferner d = R — 0,62 m und : 193. Eine Probe fester Amylose der Peoria Grape Sug ergab z. B. eine Polarisation von 21,29°, somit P = 106,45; G reduction R = 40,32, Polarisation nach dem Kochen mit Cya silber 13,4°, somit P' = 67. Daraus folgt: 0,4032 = d + 0,62 106,45 = 52 d + 139 m + 193 d', somit 67 = 193 d', 39,45 + 139 m und 106,45 — 67 — (52 × 0,4032) = 106,76 m;

m	= 0,1731	= 17,31	Proc.
d	= 0,2959	= 29,59	„
d'	= 0,3472	= 34,72	„
m, d + d'		= 81,62	„
Wasser .		= 16,26	„
Asche .		= 0,19	„
Summe .		= 98,07	„
Inactiv .		= 1,93	„

Fester Traubenzucker der Peoria Grape Sugar Cp. Buffalo (II), Freeport, Ill. (III), der American Grape Sug Buffalo (IV. V), flüssiger derselben (VI) u. d. Rockford Sugar Cp. in Rockford, Ill. (VII) ergaben so:

	I	II	III	IV	V	VI	
Reducirende Stoffe .	40,32	76,33	72,83	66,67	67,57	37,88	4
Gesammtdrehung .	21,19	9,85	9,11	10,19	10,27	22,95	2
Dreh. nach $Hg(CN)_2$	13,4	1,38	1,04	2,36	2,39	17,46	1
Dreh. für Dextrose und Maltose . .	7,89	8,47	8,07	7,83	7,88	5,49	
Spec. Gew. (10 Grm. zu 100 Kubikcent.)	1,030136	—	—	1,03198	1,03107	1,03162	
Feste Stoffe, berechn.[1])	78,28	—	—	83,07	80,70	82,13	7
Desgl. optisch activ direkt bestimmt .	81,62	80,85	76,41	74,38	75,25	85,87	8
Asche	0,19	0,57	0,23	0,57	0,63	0,53	
Wasser	16,26	9,43	15,75	16,24	14,94	16,82	1

Die optisch activen Stoffe bestehen aus

Dextrose . .	29,59	74,78	71,40	64,07	65,15	33,38	30,8
Maltose . .	17,31	2,49	2,32	4,20	3,90	7,26	17,7
Dextrin . .	34,72	3,58	2,69	6,11	6,20	45,24	32,2

Zuweilen findet man mehr als 100 Proc. (VI), was sich a Vorhandensein eines Stärkeumwandlungsproduktes mit einer vo abweichenden Drehung erklärt. Die Berechnung des Gehal Dextrose, Maltose und Dextrin aus dem spec. Gew. der Lösung g brauchbare Resultate.

1) Berechnet aus d. spec. Gew. nach Allen: Commercial Organ lysis, 2 S. 296.

...zucker im Deutschen Zollgebiet in dem ...

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der Stärke-zucker-Fabriken	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke				Menge des gewonnenen Stärkezuckers			Durchschnittl. Verkaufspreis f. 100 Kgr.		
		Selbstfabricirte Stärke		Angekaufte Stärke		Stärke-zucker in fester Form	Stärke-zucker-Syrup	Ausserdem Couleur	Stärke-zucker in fester Form	Stärke-zucker-Syrup	Couleur
		nasse	trockene	nasse	trockene						
		100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	Mark	Mark	Mark
Preussen.											
Prov. Brandenburg . .	15	170 647	18 500	295 670	100	134 269	132 347	7 508	27,7	28,4	37,0
„ Pommern . . .	1) 4	1 715	—	1 180	—	1 500	243	—	24,0	30,0	—
„ Posen	1	3 000	—	15 557	—	1 792	7 256	2 175	24,0	26,0	26,0
„ Schlesien . . .	4	8 525	—	75 000	—	14 100	3 350	2 600	23,8	24,2	39,8
„ Sachsen . . .	4	20 518	2 037	9 835	—	7	13 287	3 117	30,0	27,4	35,1
„ Rheinland . . .	2	12 000	—	—	—	8 000	—	—	32,0	—	—
Summe I	30	216 405	20 537	397 242	100	159 668	156 483	15 400	27,5	28,2	35,5
Bayern	1	.	.	.	.	350	—	—	30,0	—	—
Baden	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Hessen	1) 3	4 750	30	—	400	4 150	—	—	29,0	—	—
Mecklenburg	1	7 750	—	—	—	—	4 800	—	—	24,0	—
Braunschweig	1	4 500	—	—	—	—	3 000	—	—	21,0	—
Elsass-Lothringen . . .	2	8 422	—	2 983	1 275	3 082	4 752	—	30,0	36,0	—
Zollgebiet 1881/82 . . .	2) 39	241 827	20 567	400 225	1 775	167 250	169 035	15 400	27,6	28,1	35,5
Dagegen im Etatsjahr 1880/81	2) 45	196 761	8 200	258 121	3 254	105 916	161 720	7 693	33,0	32,0	36,6

1) Darunter 2 ausser Betrieb.
2) Darunter 1881/82 4, 1880/81 7 ausser Betrieb.

Rübenzucker.

1. Statistisches[1]) (vgl. J. 1881. 584). Während des Betriebsjahres 1880/81 haben Zuckerrübenbau und Rübenzuckerproduktion innerhalb des Zollgebietes eine ausserordentliche Steigerung erfahren; nicht nur ist eine Anzahl neuer Fabriken entstanden, sondern es haben auch viele ältere ihren Betrieb erweitert. Aus den verschiedenen Gegenden Deutschlands, in welchen die Zuckerfabrikation in grösserem Umfange betrieben wird, ist berichtet, dass nicht nur das von den Fabriken, beziehungsweise deren Aktionären bebaute Rübenfeld durch Kauf oder Pachtung sich wesentlich vergrössert hat, sondern auch solche Landwirthe, die am Fabrikbetrieb nicht direkt intressirt sind, durch günstige Lieferungskontrakte in zunehmendem Umfange zum Rübenbau veranlasst wurden. Dabei sind die Fabriken erfolgreich bestrebt, durch Lieferung des Rübensamens, bestimmte Bedingungen über Vorfrucht, Anwendung von Düngemitteln, Bearbeitung des Bodens und Pflege der Pflanzen, auf deren Erfüllung streng gesehen wird, eine brauchbare Qualität der Kaufrüben herbeizuführen. Trotzdem scheinen diese Maassregeln den Nachtheil, der in dem System der Bezahlung lediglich nach dem Gewichte der gelieferten Rüben liegt, nicht ganz beseitigen zu können, weshalb vielfach danach gestrebt wird, die Rüben nur nach dem Ergebnisse der Polarisation zu bezahlen. Diese Bezahlungsweise ist jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft, die noch nicht gehoben sind; wenigstens sind in dem abgelaufenen Betriebsjahre die Kaufrüben noch beinahe durchweg nach dem Gewichte bezahlt worden, und zwar mit 1,60 bis 2,70 M. für 100 Kilogrm. wobei meist noch ein bestimmter Procentsatz von Fabrikationsrückständen (Schnitzeln oder Presslingen) dem Lieferanten rückgewährt worden ist. Der Ertrag der Rübenernte scheint in allen Theilen Deutschlands quantitativ ein günstiger, zum Theil sogar ein aussergewöhnlich hoher gewesen zu sein, wogegen grossentheils über geringen Zuckergehalt der im Jahre 1880 geernteten Rüben geklagt wird.

Bez. des Technischen Betriebes wird angegeben, dass die Versuche mit der Kiesfiltration (S. 730) in einigen Fabriken misslungen und wieder aufgegeben worden sind, weil nicht das frühere Rübenquantum in den betreffenden Fabriken verarbeitet werden konnte, auch die Säfte dunkler, die Füllmasse geringer und die Zuckerausbeute niedriger ausfielen. In anderen Fabriken sollen sich jedoch keine ähnlichen Nachtheile, sondern nur kleine, zu beseitigende Uebelstände gezeigt haben, z. B. der, dass die nicht vollständig in schweflige Säure verwandelten Schwefeldämpfe sich wieder verdichten und als gummiartige Masse die Röhren verstopfen, durch welche die schweflige Säure nach dem Safte übergeleitet werden soll. Die in dem Vorjahre in einer anhaltischen Fabrik eingeleieten Versuche, den Rübensaft statt mit Kalkmilch mit Magnesiahydrat zu scheiden, sind wieder aufgegeben worden. — Nach den vor-

---

1) Monatsh. zur Statistik des deutschen Reiches 1882 S. 29.

liegenden Angaben hat in 160 Rübenzuckerfabriken eine Verarbeitung von *Melasse* auf die Gewinnung von Rohrzucker stattgefunden, und zwar in 121 Fabriken (gegen 111 im Vorjahr) mittels des *Osmoseverfahrens* und in 39 Fabriken (gegen 35 im Vorjahre) mittels eines der verschiedenen Elutions- oder Substitutionsverfahren. Bezüglich des Osmoseverfahrens wird aus der Provinz Sachsen berichtet, dass die erzielten Resultate im Allgemeinen günstige waren. Die in dieser Provinz mit Osmose arbeitenden 48 Fabriken sollen durchschnittlich 1075 Kilogrm. Rüben zur Herstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker verbraucht haben, während sich ohne Anwendung der Omose der Verbrauch an Rüben auf etwa 1250 Kilogrm. belaufen haben würde. Bei diesen Erfolgen wird eine weitere Verbreitung des Verfahrens erwartet, dessen Anwendung sich schon mit Rücksicht auf die geringen, zu den günstigen Betriebsergebnissen in keinem Verhältniss stehenden Anlage- und Betriebskosten empfehlen soll. Die Steuerdirektivbehörde in Breslau kommt jedoch zu dem entgegengesetzten Urtheil, dass man nämlich über das Stadium der Versuche immer noch nicht hinausgelangt sei und nach den gewonnenen Erfahrungen sich eher voraussetzen lasse, dass die Osmose als zu wenig rentabel über kurz oder lang wieder werde aufgegeben werden müssen. Soweit bezügliche Zahlenangaben vorliegen, sind in 56 Fabriken der Steuerdirektivbezirke Westpreussen, Sachsen, Hannover, Braunschweig und Anhalt zusammen aus 34955,6 Tonnen Melasse 7809,5 Tonnen, d. h. 22,3 Proc. Rohzucker mittels des Osmoseverfahrens gewonnen worden. In 5 von diesen Fabriken ist nur einmal osmosirt und dabei aus 1873,0 Tonnen Melasse eine Ausbeute von 316,9 Tonnen oder 16,9 Proc. Rohzucker erzielt worden; in 17 Fabriken sind bei 2maligem Osmosiren aus 11119,0 Tonnen Melasse 2601,6 Tonnen oder 23,4 Proc. Rohzucker und in 8 Fabriken bei 3maligem Osmosiren aus 6446,1 Tonnen Melasse 1802,8 Tonnen oder 28 Proc. Rohrzucker gewonnen worden; bezüglich der übrigen von den oben angeführten 56 Fabriken liegen Angaben nicht vor, ob und wie oft der Osmoseprocess wiederholt worden ist. Zu bemerken ist bei diesen Angaben, dass neben eigentlicher nicht mehr krystallisirbarer Melasse auch Ablaufsyrupe von 1. oder 2. Produkt verwendet wurden.

Von den sonstigen *Melasse-Entzuckerungsverfahren* kamen in den meisten Fällen das *Scheibler-Seyffarth-Bodenbender*'sche, ausserdem aber auch das *Manoury*'sche Elutionsverfahren zur Ausführung; nach dem *Eisfeldt*'schen Verfahren wurde in 2 Fabriken gearbeitet. In einigen Fabriken wurde weiter das Substitutionsverfahren nach *Drevermann* oder *Steffen* in Anwendung gebracht. Aus den vorhandenen Angaben über die durch Elution und Substitution aus der Melasse gewonnene Zuckerausbeute geht hervor, ..ss in 28 Fabriken mittels der Elution aus 37680,2 Tonnen Melasse ..ezieh. Ablaufsyrup) 13637,5 Tonnen oder 36,2 Proc. Rohzucker, und in .. Fabriken mittels der Substitution aus 1580,6 Tonnen Melasse u. dgl. ..63,0 Tonnen oder 35,6 Proc. Rohzucker dargestellt worden sind, wobei

Uebersicht über die Produktion und die Besteuer

Verwaltungsbezirke	[1]) a. b.	Die Rübenzuck… Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Von den Fabriken gewan… aus den zerkleinerten Rü… den Saft mittels Pressverfahrens	Maceration	Ausschleuderns	Diff…
Prov. Westpreussen . .	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	4	25	336	—	—	—	[illegible]
Prov. Brandenburg . .	a.	6	36	319	6	—	—	—
	b.	9	79	745	—	—	—	[illegible]
Prov. Pommern . . .	a.	4	—	—	—	—	—	—
	b.	—	32	306	—	—	—	[illegible]
Prov. Posen	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	4	43	650	—	—	—	[illegible]
Prov. Schlesien . . .	a.	3	8	102	2	1	—	—
	b.	44	361	4418	—	—	—	[illegible]
Prov. Sachsen . . .	a.	7	51	558	7	—	—	—
	b.	130	1111	12275	—	—	—	[illegible]
Dazu die Fürstl. Schwarzb. Unterherrschaften .	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	2	12	180	—	—	—	[illegible]
Prov. Schlesw.-Holstein	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	1	10	115	—	—	—	[illegible]
Prov. Hannover . . .	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	30	270	3179	—	—	—	[illegible]
Prov. Westfalen . . .	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	1	7	130	—	—	—	[illegible]
Prov. Hessen-Nassau .	a.	—	—	—	—	—	—	—
	b.	1	7	90	—	—	—	[illegible]
Rheinprovinz	a.	1	25	217	—	—	1	—
	b.	9	75	1597	—	—	—	[illegible]
Preussen .	a.	17	120	1196	15	1	1	—
	b.	239	2032	24021	—	—	—	[illegible]
Summe		256	2152	25217	15	1	1	[illegible]

1) Bemerkungen: a. bezeichnet die Fabriken, welche den Saft mittels Pressen… Macerirens oder Ausschleuderns gewinnen. — b. bezeichnet die Fabriken m… Diffusionsverfahren.

…dischen Rübenzuckers (1. Sept. 1880 bis 31. Juli 1881).

…ken: ebsjahr 1880/81 …ten sie an Rüben …e- …en …n	zusammen Tonnen	Betrag der entrichteten Steuer Mark	Aus den versteuerten Rüben sind gewonnen an Füllmasse netto Tonnen	Aus der Füllmasse sind erzielt worden: Rohzucker aller Produkte Tonnen	Saftmelis Tonnen	Melasse Tonnen
—	—	—	—	—	—	—
…5,5	91 528,8	1 473 180	10 402,5	5 286,8	1 954,4	3 462,5
…8,0	36 152,0	578 432	4 138,1	1 207,2	1 340,3	1 204,6
…8,9	122 112,8	1 953 804	15 503,0	10 261,7	930,9	2 968,7
—	—	—	—	—	—	—
…9,5	60 020,2	960 324	6 913,6	3 999,0	938,2	1 829,4
—	—	—	—	—	—	—
—	77 656,1	1 242 498	9 135,6	5 149,7	1 200,0	2 779,0
…4,7	25 958,7	415 340	2 973,2	2 162,3	—	868,5
…7,3	740 621,6	11 849 945	85 795,5	53 282,1	9 167,2	22 717,6
…6,3	89 527,1	1 432 433	9 618,3	7 147,7	—	2 325,7
…6,7	2 784 030,1	44 544 481	334 721,9	248 765,5	3 093,9	72 066,3
—	—	—	—	—	—	—
…7,1	25 289,2	404 628	3 094,2	2 384,0	—	525,0
—	—	—	—	—	—	—
…4,4	28 043,6	448 698	3 290,5	2 600,4	—	820,0
—	—	—	—	—	—	—
…9,7	620 257,1	9 924 113	71 582,1	52 763,2	—	17 244,8
—	—	—	—	—	—	—
…6,5	14 209,0	227 344	1 554,0	1 078,0	—	530,0
—	—	—	—	—	—	—
…2,7	13 370,8	213 932	1 389,0	1 047,5	—	341,5
…0,0	17 275,0	276 400	1 690,8	—	992,4	160,9
…2,9	217 349,0	3 477 584	23 052,3	11 355,8	5 181,8	2 908,2
…9,0	168 912,8	2 702 605	18 420,4	10 517,2	2 332,7	4 559,7
…1,2	4 794 488,3	76 720 531	566 434,2	397 973,7	22 466,4	128 193,0
…0,2	4 963 401,1	79 423 136	584 854,6	408 490,9	24 799,1	132 752,7

Uebersicht über die Produktion und die Besteu

Verwaltungsbezirke		Die Rübenzuck: Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: mit zusammen Pferdekräften	Von den Fabriken gewa aus den zerkleinerten R den Saft mittels: Pressverfahrens	Maceration	Ausschleuderns
Bayern	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	2	10	148	—	—	—
Württemberg	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	5	48	655	—	—	—
Baden	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	1	8	150	—	—	—
Mecklenburg	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	1	11	84	—	—	—
Thüringen einschliessl. der Grossh. Sächs. Aemter Allstedt u. Oldisleben	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	4	38	503	—	—	—
Braunschweig	a.	4	35	321	3	1	—
	b.	26	200	2 315	—	—	—
Anhalt	a.	3	25	243	2	1	—
	b.	29	268	2 507	—	—	—
Luxemburg	a.	—	—	—	—	—	—
	b.	2	14	113	—	—	—
Zusammen	a.	24	180	1 760	20	3	1
	b.	309	2629	30 496	—	—	—
	Summe	333	2809	32 256	20	3	1
Die Statistik des Vorjahres weist nach	a.	37	272	2 720	28	8	1
	b.	291	2352	26 853	—	—	—
	Summe	328	2624	29 573	28	8	1

dischen Rübenzuckers (1. Sept. 1880 bis 31. Juli 1881).

k e n :		Betrag der entrichteten Steuer	Aus den versteuerten Rüben sind gewonnen an Füllmasse	Aus der Füllmasse sind erzielt worden:		
iebsjahr 1880/81 ten sie an Rüben				Rohzucker aller Produkte	Saftmelis	Melasse
e- en	zusammen					
n	Tonnen	Mark	netto Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
	—	—	—	—	—	—
02,7	24 079,2	385 268	3 068,3	2 274,3	—	809,2
	—	—	—	—	—	—
12,9	86 474,7	1 383 595	9 260,3	6 274,5	—	3 072,5
	—	—	—	—	—	—
50,0	24 654,1	394 466	2 779,6	2 005,8	—	740,3
	—	—	—	—	—	—
25,7	31 894,4	510 310	3 891,1	3 069,7	—	835,3
—	—	—	—	—	—	—
62,7	75 580,0	1 209 281	10 243,8	7 358,3	—	2 277,1
59,8	50 004,7	800 075	5 326,8	4 224,5	105,1	855,5
38,6	515 313,8	8 245 020	57 274,2	44 059,6	—	12 308,0
00,2	43 539,5	696 633	4 599,3	3 733,2	—	582,9
69,4	495 186,5	7 922 985	56 524,2	39 998,6	1 728,6	10 371,5
—	—	—	—	—	—	—
46,5	12 075,0	193 200	1 513,8	1 134,7	—	379,2
39,0	262 457,0	4 199 313	28 346,5	18 474,9	2 437,8	5 998,1
39,7	6 059 746,0	96 964 656	710 989,5	504 149,2	24 195,0	158 986,1
78,7	6 322 203,0	101 163 969	739 336,0	522 624,1	26 632,8	164 984,2
60,2	344 354,2	5 509 666	37 658,7	23 476,1	3 578,8	8 851,6
25,9	4 460 907,3	71 365 793	516 750,7	352 242,2	23 378,7	122 519,3
86,1	4 805 261,5	76 875 459	554 409,4	375 718,3	26 957,5	131 370,9

Verwaltungsbezirke		Es wurden geerntet auf 1 Hektar Rüben netto	An Rüben wurden in jeder 12stündigen Arbeitsschicht durchschnittlich verarbeitet	Aus 100 Kilogr. versteuerter Rüben wurden gewonnen: Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	Den verwendeten Rüben gegenüber hat betragen der Procentsatz an Rückständen u. Rübenabschnitten	Aus 100 Kilogr. Füllmasse wurden erzielt: Rohzucker aller Produkte	Melasse	Zur Darstellung von 1 Kilogrm. Rübenzucker sind an Rüben erfordert worden
		Tonnen	Tonnen	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Proc.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.
Preussen	a.	29,4	40,1	10,91	7,95	2,70	23,75	72,93	24,75	12,57
	b.	32,9	80,5	11,81	8,89	2,67	45,44	75,22	22,63	11,25
Bayern	a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	24,5	56,9	12,74	9,45	3,36	49,16	74,19	26,37	10,59
Württemberg . . .	a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	28,7	84,0	10,71	7,26	3,55	42,93	67,76	33,18	13,78
Baden	a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	32,7	97,4	11,27	8,14	3,00	41,00	72,16	26,63	12,29
Mecklenburg . . .	a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	27,3	118,1	12,20	9,62	2,62	49,34	78,89	21,47	10,39
Thüringen einschl. Allstedt u. Oldisleben .	a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	20,8	82,3	13,55	9,74	3,01	45,80	71,83	22,23	10,27
Braunschweig . . .	a.	33,0	49,6	10,65	8,71	1,71	26,20	81,77	16,06	11,48
	b.	34,8	92,3	11,11	8,55	2,39	45,60	76,93	21,49	11,70
Anhalt	a.	35,0	51,3	10,56	8,57	1,34	23,05	81,17	12,67	11,66
	b.	33,4	64,5	11,41	8,51	2,09	42,07	74,56	18,35	11,75
Luxemburg	a.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	18,7	44,4	12,54	9,40	3,14	57,01	74,96	25,05	10,64
Durchschnitt vom ganzen Zollgebiet	a.	31,4	43,2	10,80	8,20	2,29	24,10	75,93	21,16	12,19
	b.	32,8	79,8	11,73	8,82	2,62	45,12	75,16	22,36	11,34
	Ueberhaupt	32,7	77,1	11,69	8,79	2,61	44,32	75,19	22,32	11,37

Ein- und Ausfuhr von Zucker, erhobener Zollbetrag (vgl. J. 1881. 593).

Verwaltungsbezirke	Einfuhr.					Ausfuhr.				
						Gegen Ausfuhrvergütung				
	Raffinirter u. dergl. Zucker	Rohzucker	Syrup	Melasse zu Branntwein (frei)	Erhobener Zollbetrag	Kandis- u. dergl. Zucker	Anderer harter Zucker	Rohzucker	Zucker ohne Ausfuhrvergütung	Melasse und Syrup
	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Mark	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
Preussen	742,9	765,9	2 361,5	4 851,0	760 506	30 833,9	20 584,7	219 960,6	96,4	14 535,2
Bayern	125,7	13,7	55,5	—	49 320	39,4	5,1	—	0,4	38,2
Sachsen	26,2	6,0	502,2	—	84 613	—	—	—	0,1	20,7
Württemberg	27,7	0,1	0,2	—	8 385	96,7	—	3,0	—	12,1
Baden	477,9	36,1	0,1	—	151 984	1 642,4	—	15,0	0,2	249,5
Hessen	68,4	392,5	69,4	—	125 127	—	—	—	—	—
Mecklenburg	2,6	—	108,8	—	17 093	2,2	—	—	0,1	—
Thüringen	1,0	—	48,0	—	7 507	—	—	—	—	—
Oldenburg	2,6	0,1	7,9	—	1 991	5,4	0,4	—	—	1,3
Braunschweig	—	0,5	134,4	—	20 271	—	—	—	—	—
Anhalt	—	—	3,6	—	550	—	—	—	—	—
Elsass-Lothringen	785,3	50,3	30,4	—	252 099	2 758,7	91,2	486,5	8,4	430,0
Luxemburg	5,1	—	—	—	1 521	—	—	976,9	—	791,2
Hauptsumme	2 265,3	1 265,2	3 322,0	4 851,0	1 480 967	35 378,7	20 681,4	221 442,0	105,6	16 078,2
ie verbesserte Statistik des Vorjahres weist nach	2 983,1	1 676,4	2 899,6	7 236,9	1 729 536	25 236,4	9 705,2	95 161,6	207,3	17 157,6

Zusammenstellung der Produktion, der Ein- und Ausfuhr von Zucker und der vom Zucker erhobenen Abgaben (1. Sept. 1880 bis 31. Juli 1881).

Verwaltungsbezirke	Produktion an Rübenzucker auf Rohzucker reducirt	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt [1])	Produktion und Einfuhr zusammen	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt [1])	Bleiben für den inländischen Verbrauch	Abgabenertrag: Rübenzucker-Steuer	Abgabenertrag: Eingangszoll vom Zucker	Abgabenertrag: Zusammen Steuer und Zoll	Abgabenertrag: Ausfuhrvergütungen	Abgabenertrag: Netto-Einnahme
	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
Prov. Ostpreussen .	—	19,8	19,8	—	19,8	—	5 368	5 368	—	5 368
„ Westpreussen .	7 729,8	84,0	7 813,8	5 348,3	2 465,5	1 473 180	22 840	1 496 020	335 301	1 160 719
„ Brandenburg .	14 307,9	275,1	14 583,0	—	14 583,0	2 532 236	74 664	2 606 900	88 424	2 518 476
„ Pommern . .	5 171,7	193,3	5 365,0	19 652,6	— 14 287,6	960 324	52 745	1 013 069	2 512 695	— 1 499 626
„ Posen . . .	6 649,7	3,4	6 653,1	—	6 653,1	1 242 498	903	1 243 401	170 016	1 073 385
„ Schlesien . .	66 903,4	58,1	66 961,5	9,2	66 952,3	12 265 285	14 092	12 279 377	177 292	12 102 085
„ Sachsen . . .	259 780,6	949,6	260 730,2	—	260 730,2	45 976 914	62 143	46 039 057	23 298 202	22 740 855
Schwarzburg. Unterh.	2 384,0	—	2 384,0	—	2 384,0	404 628	—	404 628	—	404 628
Prov. Schlesw.-Holst.	2 600,4	1 241,6	3 842,0	130 036,7	— 126 194,7	448 698	321 053	769 751	7 461 065	— 6 691 314
„ Hannover . .	52 763,2	311,2	53 074,4	104 011,2	— 50 936,8	9 924 113	84 167	10 008 280	16 803 893	— 6 795 613
„ Westfalen . .	1 078,0	5,8	1 083,8	57,7	1 026,1	227 344	1 564	228 908	—	228 908
„ Hessen-Nassau	1 047,5	82,1	1 129,6	—	1 129,6	213 932	22 181	236 113	—	236 113
„ Rheinlande . .	19 073,6	393,0	19 466,6	20 321,8	— 855,2	3 753 984	98 786	3 852 770	2 770 789	1 081 981
Zusammen Preussen	439 489,8	3 617,0	443 106,8	279 437,5	163 669,3	79 423 136	760 506	80 183 642	53 617 677	26 565 965

Württemberg . . .	6 274,5	31,0	6 305,5	112,3	6 193,2	1 383 595	8 385	1 391 980	111 603	1 280 377
Baden	2 005,8	567,1	2 572,9	1 877,6	695,3	394 466	151 984	546 450	322 286	224 164
Hessen	—	506,6	506,6	—	506,6	—	125 127	125 127	—	125 127
Mecklenburg . . .	3 069,7	62,7	3 132,4	2,6	3 129,8	510 310	17 093	527 403	495	526 908
Thüringen	7 358,3	27,5	7 385,8	—	7 385,8	1 209 281	7 507	1 216 788	—	1 216 788
Oldenburg	—	7,3	7,3	6,6	0,7	—	1 991	1 991	—	1 991
Braunschweig . . .	48 415,5	74,3	48 489,8	—	48 489,8	9 045 095	20 271	9 065 366	1 379 514	7 685 852
Anhalt	45 892,5	2,0	45 894,5	—	45 894,5	8 619 618	550	8 620 168	360 532	8 259 636
Elsass-Lothringen .	—	939,6	939,6	3 726,9	— 2 787,3	—	252 099	252 099	—	252 099
Luxemburg	1 134,7	5,7	1 140,4	1 095,7	44,7	193 200	1 521	194 721	214 533	— 19 812
Hauptsumme für 1880/81	555 915,1	6 335,7	562 250,8	286 318,0	275 932,8	101163969	1480967	102644936	56 547 988	46 096 948
1879/80	409 415,2	7 670,8	417 086,0	137 061,9	280 024,1	76 875 459	1729536	78 604 995	24 141 395	54 463 600

1) Bei Reduction der Zuckerfabrikate auf Rohzucker sind folgende Verhältnisszahlen zu Grunde gelegt: 100 Kilogrm. Rohzucker = 100 Kilogrm. Rübenzucker = 90 Kilogrm. raffinirtem Zucker, Kandis-, anderem harten Zucker oder Zucker ohne Ausfuhrvergütung = 666 Kilogrm. Melasse = 182 Kilogrm. Syrup. Da bei der Ausfuhr Melasse und Syrup in der Regel in einer ımme angeschrieben werden, also nicht zu ermitteln ist, wie viel von den angegebenen Mengen zum unmittelbaren Consum als ckeräquivalent gelangen, und wie viel davon zu anderen Zwecken (Branntweingewinnung) verwendet werden, so sind bei der nfuhr auch die zur Branntweinbereitung frei eingehenden Melassemengen in vorstehender Uebersicht berücksichtigt unter der ınahme, dass dieselben mit den nicht zum unmittelbaren Consum ausgeführten Melassemengen ungefähr sich decken (vgl. S. 792).

Nachweisung der im Betrieb gewesenen Zuckerraffinerien und des in denselben verarbeiteten Rohzuckers (vgl. J. 1881. 594).

Verwaltungsbezirke	Zahl der Zuckerraffinerien	Menge des verarbeiteten Rohzuckers		
		Colonialzucker Tonnen	Rübenzucker Tonnen	Zusammen Tonnen
Preussen.				
Prov. Brandenburg	6	—	9 223,5	9 223,5
„ Pommern	1	—	14 358,8	14 358,8
„ Schlesien	1	—	5 487,6	5 487,6
„ Sachsen	11	23,5	76 100,6	76 124,1
„ Schlesw.-Holstein	6	29,0	20 413,4	20 442,4
„ Hannover	[1]) 2	—	800,0	800,0
„ Westfalen	1	—	539,2	539,2
„ Rheinland	10	102,3	38 823,5	38 925,8
Zusammen Preussen	38	154,8	165 746,6	165 901,4
Bayern	5	—	30 280,6	30 280,6
Sachsen	1	1,0	700,0	701,0
Württemberg	4	—	9 757,6	9 757,6
Baden	2	—	12 232,4	12 232,4
Braunschweig	5	—	19 947,0	19 947,0
Anhalt	3	—	10 487,2	10 487,2
Hauptsumme	58	155,8	249 151,5	249 307,2
1879/80 (verbessert)	61	135,5	247 056,9	247 192,4

Die verzeichneten Raffinerien sind nach Firma und Ort folgende: Preussen: Zuckerfabrik in Thöringswerder, Schulz in Podelzig, Preuss in Friedrichsaue, Graf v. Schönburg in Gusow, Rehfeld in Golzow, v. Jacobs in Potsdam, Pomm. Provinzial-Zuckersiederei in Stettin, Bercht in Roswadze, Burchardt in Sudenburg, Maquet Nachfolger in Sudenburg, Gebrüder Dannenbaum in Sudenburg, Helle in Sudenburg, Beuchel u. Co. in Sudenburg, Fölsche u. Co. in Sudenburg, Hennige in Neustadt-Magdeburg, Baumann u. Maquet in Buckau bei Magdeburg, Bennecke, Hecker u. Co. in Stassfurt, Neue Aktienzuckerraffinerie in Halle, Meyer u. Sohn in Tangermünde, de Vos u. Co. in Itzehoe, Petersen u. Madsen in Kiel, Tönnies in Bergedorf, Milde u. Hell in Bergedorf, Hellberg u. Co. in Billwärder a. E., Lau in Lübeck, Wüstenfeld u. Sohn in Münden, Gebr. Fricke in Elze, Ohle u. Tintelnot in Vlotho, Hess u. Söhne in Köln, Rhein. Aktienverein f. Zuckerfabrikat. in Köln, Langen u. Söhne in Köln, vom Rath u. Bredt in Köln, Brockhoff in Duisburg, Lüps u. Melcher in Uerdingen, Gebr. Schwengers in Uerdingen, Schwenger's Söhne in Uerdingen, Westermann u. Söhne in Wesel und van Wüllen-Scholten in Wesel. — Bayern: Rose in Bayreuth, Aktiengesellschaft in Frankenthal, Aktiengesellschaft in Friedensau (Ludwigshafen), Fikentscher Wwe. in Regensburg und Wüstenfeld u. Co. in Schweinfurt. — Sachsen: Gebr. Langelütje in Kölln bei Meissen. — Württemberg: Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation in Altshausen, Zuckerfabrik Aktiengesellschaft in Heilbronn, desgleichen in Böblingen, desgleichen in Stuttgart. — Baden: Rübenzuckerfabrik in Waghäusel und Zuckerraffinerie in Mannheim. — Braunschweig: Aktienzuckerfabrik Braunschweig, Aktienzuckersiederei Braunschweig, Grassau u. Sohn und Zuckerfabrik Brunonia in Braunschweig, Gebr. Dannenbaum in Helmstedt. — Anhalt: Zuckerfabrik Holland in Köthen, Zuckerfabrik Glauzig in Glauzig und Zuckerraffinerie Dessau in Dessau.

1) Darunter 1 Raffinerie, die jede Auskunft verweigert.

Durchschnittspreise vom Zucker ... 1880/81 (vgl. J. 1881. 595).

Nach den Ermittelungen der Handelscorporationen	September 1880 Mark	Oktober 1880 Mark	November 1880 Mark	December 1880 Mark	Januar 1881 Mark	Februar 1881 Mark	März 1881 Mark	April 1881 Mark	Mai 1881 Mark	Juni 1881 Mark	Juli 1881 Mark	Durchschnittlich 1880/81
a) Rohzucker — 100 Kilogrm.												
Braunschweig; Korn-, Basis 96 Proc. Polarisation	62,35	59,10	59,45	60,74	63,60	62,90	63,15	67,30	71,00	71,20	70,15	64,63
Halle a. S.; 96 Proc. Polarisation	61,90	58,90	59,00	60,50	63,25	62,85	63,10	67,25	71,20	71,15	68,45	64,32
Hamburg; Manilla, gedeckt	42,75	41,50	41,50	41,87	43,00	43,00	43,00	43,00	43,00	43,00	43,00	42,60
Köln; heller Korn-, von 96 Proc. Polarisation	63,76	61,40	61,50	63,35	65,70	65,15	65,92	69,30	73,10	73,12	70,50	66,62
Magdeburg; I. Prod., Korn-, 96 Proc. Polarisation	61,90	58,85	59,00	60,45	63,15	62,60	63,05	67,20	71,10	70,88	68,64	64,26
Stettin; 96 Proc. Polarisation	62,00	59,00	59,00	62,00	63,00	63,00	65,00	68,00	70,00	71,00	69,00	64,64
Braunschweig, Halle, Köln, Magdeburg, Stettin excl. Sack, netto Tara, 3 Mt.; Hamburg incl. Sack, 12 Proc. Tara (1 Proc. Gutgewicht) mit 1 Proc. Decort gegen baar.												
b) Raffinade — 100 Kilogrm.												
raunschweig; ff. Melis (Brot)	78,37	76,80	77,88	78,60	79,88	79,50	78,25	81,70	85,75	86,00	84,60	80,67
Halle a. S.; fein (Brot)	80,50	77,25	78,50	80,00	80,80	79,90	80,25	84,05	87,70	87,00	87,00	82,09
amburg; indische Nr. 1	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00	76,00
ı; mit kleinen Etiquets	78,00	76,25	76,75	78,00	81,00	79,75	79,60	83,75	87,75	87,30	87,12	81,39
deburg; ff. Melis (Brot)	78,25	75,30	76,80	78,30	78,80	77,60	77,50	81,80	85,44	85,50	84,60	79,99
in; Ia. Brot	81,00	79,00	80,00	82,50	83,00	83,00	84,00	88,00	89,00	89,00	89,00	84,32

Braunschweig, Halle, Köln, Magdeburg, Stettin excl. Fass, Papier für Zucker, 3 Mt.; Hamburg excl. Fass, Papier für Zucker mit 1 Proc. Decort gegen baar.

Uebersicht der Französischen Rübenzuckerfabriken [1]).

Bezeichnung der Departements	Gesammtzahl der in Betrieb befindlichen Fabriken	Anzahl der Fabriken, in denen der Saft gewonnen wird			Anzahl der Fabriken				
		durch hydraulische Pressen	durch continuirliche Pressen	durch Diffusion	mit Osmogenapparaten	die mit doppelter Carbonitation arbeiten	mit dreifach wirkenden Apparaten	die den Zucker in Körner einkochen	die au schliess offen Appar anwend: für die Verdampfung
Aisne	91	40	11	40	18	87	89	88	2
Nord	142	104	37	1	28	86	94	82	48
Oise	37	16	14	7	9	35	35	35	2
Pas de Calais .	91	43	43	5	16	53	61	49	30
Somme . . .	66	40	10	16	27	61	65	65	1
Andere Departements . . .	67	17	24	26	8	64	67	66	—
Zusammen	494	260	139	95	106	386	411	385	83

übrigens zu erwähnen ist, dass diese Angaben auf Berechnungen Schätzungen beruhen, da der Zucker nicht direkt aus der Melasse wonnen wird, die Zuckerausbeute also auch nicht direkt zu ermitteln Die Direktivbehörde der Provinz Sachsen gibt an, dass in 16 Fabri welche innerhalb ihres Bezirkes mit Elution arbeiten, zur Darstellung 100 Kilogrm. Rohzucker 996 Kilogrm. Rüben genügt hätten. Bei di Berechnung ist jedoch der gesammte Zuckerkalk, also auch derje in Rechnung gezogen, welcher aus angekaufter oder aus früheren triebsjahren übernommener Melasse hergestellt ist. Wenn nur der Zuc kalk berücksichtigt wird, welcher aus der Melasse des Betriebja 1880/81 gewonnen wurde, so sollen ungefähr 1037 Kilogrm. Rüben Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker erforderlich gewesen sein. Allgemeinen stimmen die Berichte darin überein, dass noch viel wen als bezüglich der Osmose, in Betreff der anderen zur Ausführung langten Melasse-Entzuckerungsverfahren, welche alle mit erhebli Anlage- und Betriebskosten verbunden sind, die bis jetzt gewonn Erfahrungen ein bestimmtes Urtheil über Rentabilität und Lebensfä keit zulassen.

Die F a b r i k a t i o n s u n k o s t e n sollen ungefähr auf ders Höhe sich gehalten haben, wie im Vorjahre; denn wenn auch durch stärkten Betrieb die Generalkosten etwas herabgedrückt werden mussten bei gleichen Arbeitslöhnen und gleichen Preisen für Feuer material, Knochenkohle u. s. w. zum Theil etwas höhere Preise fü

1) Deutsches Handelsarchiv 1882 S. 769.

Rüben bezahlt, vielfach auch grössere Kosten für die Anfuhr derselben verwendet werden. Nach den vorliegenden Angaben sollen die Fabrikationsunkosten, d. h. die Gesammtausgaben für die rohen Rüben, Steuer, Arbeitslöhne, Brenn- und sonstiges Betriebsmaterial, Zinsen des Anlagekapitals, in den einzelnen Fabriken auf 4,50 bis 6,40 M. für je 100 Kilogrm. der verarbeiteten Rüben sich berechnen. Die Zuckerpreise waren zu Anfang des Betriebsjahres etwas gefallen, erholten sich aber bald wieder und hielten sich während des übrigen Verlaufs des Jahres auf einem recht günstigen Stande. Die Ursachen dieser Preisbewegung werden in der Weise geschildert, dass die quantitativ reiche Rübenernte und die Vemehrung der Zuckerfabriken in Deutschland niedrige Zuckerpreise verheissen hätten, bald aber sich herausgestellt habe, dass die Vorräthe aus dem Vorjahre fast in ganz Europa aufgebraucht seien, Amerika den Colonialzucker fast allein absorbire, der Zuckerverbrauch in Frankreich in Folge der Herabsetzung der Zuckersteuer gestiegen, und der Zuckerexport aus Frankreich zurückgegangen sei. Aus diesen Umständen erklärt sich auch die ausserordentliche Zunahme der Zuckerausfuhr aus dem Zollverein im Betriebsjahre 1880/81 (vgl. S. 792).

Rübenbau. Die Rübenzuckerindustrie und ihre wirthschaftliche Bedeutung, mit besonderer Rücksicht auf Amerika, wird von L. S. Ware und R. Grimshaw[1]) erörtert. Wegen der hohen Arbeitslöhne scheint für Nordamerika dieselbe aussichtslos zu sein[2]).

Den Zuckerrübenbau im Bezirk Halberstadt bespricht F. Gerland[3]). — Die Zuckerrübenkultur im Herzogthum Braunschweig wird beschrieben[4]). — A. Perrey[5]) bespricht die klimatischen Verhältnisse der Rübengegenden. — Die auf dem Felde der Versuchsstation zu Bernburg ausgeführten Kulturversuche mit Rüben ergaben nach H. Hellriegel[6]) wegen Ungleichheit des Bodens nicht brauchbare Resultate (vgl. J. 1881. 605). — M. Märcker[7]) berichtet über die Resultate der in der Provinz Sachsen mit verschiedenen Rübenvarietäten ausgeführten Anbauversuche. Sie ergaben im Wesentlichen, dass die Klein-Wanzlebener Rübe in einem nicht zu stickstoffreichen, etwas hochgelegenen Boden, also in denjenigen Rübenbodenarten, welche man nicht gerade als die allerersten bezeichnen kann, in ihrer Ertragsfähigkeit bei gleichzeitigem sehr befriedigendem Zuckergehalt besser dasteht und unter diesen Verhältnissen auch der Vilmorinrübe unbedingt vorzuziehen ist, dass dagegen in einem reichen humosen Niederungsboden bester Qualität die Vilmorinrübe ebenso entschieden den Vorzug verdient, da sie unter diesen Verhältnissen eine

1) Journ. Franklin Inst. 1882 S. 292.
2) Sucrer. indig. 17 S. 517.
3) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 1.
4) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 15.
5) Journ. de fabr. de sucre 15. Febr. 1882.
6) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 24.
7) Magdeburgische Zeit. 8. u. 15. Febr. 1882.

immerhin befriedigende Ertragsfähigkeit aufweist und gleichzeitig ihren hohen Zuckergehalt bewahrt.

Zur Veredelung der Zuckerrübe ist nach Pagnoul[1]) erforderlich die Verwendung eines guten Samens, passende Bearbeitung des Bodens, Vermeidung des Missbrauchs stickstoffhaltigen Düngers, Stehenlassen von mindestens zehn Rüben auf das Quadratm., und endlich möglichste Beschleunigung der Reife. — O. Cerveny[2]) berichtet über Anbauversuche mit verschiedenen Rübensamen in Russland.

Werthbestimmung des Zuckerrübensamens. Nach M. Märcker[3]) ergaben sich bei der Untersuchung des Zuckerrübensamens folgende Grenzwerthe: Wassergehalt 9,2 bis 20,5 Proc., Anzahl der Knäuel in 1 Kilogrm. Samen 289 bis 1459, Zahl der Keime für 1 Kilogrm. Samen 30272 bis 115 765, Keimfähigkeit 66 bis 272 Proc. Ein höherer Feuchtigkeitsgehalt als etwa 13 Proc. beeinträchtigt die Haltbarkeit des Samens und macht ihn zur Schimmelbildung geneigt. Bei den Keimungsversuchen ergab sich merkwürdiger Weise, dass die Rübensamen mit der höchsten Keimfähigkeit von 272 Proc., welcher ausserordentlich grosskörnig war, nur 39 269 Keime für 1 Kilogrm. gab. Wenn nun auch zunächst in Frage kommt, eine wie grosse Anzahl Keime 1 Kilogrm. Rübensamen bringt, so ist doch auch zu berücksichtigen, dass die wenigeren Keime aus grosskörnigem Samen kräftiger sind als aus dem mehr Keime liefernden kleinkörnigen. Derselbe[4]) stellt folgende Normen für die Werthschätzung des Zuckerrübensamens auf: 1. Der Feuchtigkeitsgehalt des Rübensamens soll 15 Proc. nicht übersteigen. Die Bestimmung ist in 5 Grm. unzerkleinerter Körner auszuführen; 2. der Rübensamen muss auf 100 Samenknäuel wenigstens 150 kräftig entwickelte Keime austreiben. Die Untersuchung ist entweder im Nobbe'schen Keimapparat oder auf einer mässig feucht zu haltenden Sandunterlage auszuführen; 3. hiervon müssen in 5 Tagen wenigstens 100, in 7 Tagen wenigstens 125 Keime ausgetrieben sein. Die Dauer des ganzen Keimungsversuches wird auf 14 Tage festgesetzt; 4. 1 Kilogrm. Rübensamen einschliessl. der darin enthaltenen Verunreinigungen soll wenigstens 70 000 Keime liefern; 5. von 100 Samenknäueln dürfen höchstens 20 vollkommen keimungsunfähig sein; 6. der Rübensamen darf an Verunreinigungen, Stengeln, Erde, Steinchen nicht mehr als 3 Proc. enthalten.

M. Babbethge bemerkt dazu, dass die Forderung von 15 Proc. Feuchtigkeit in feuchten Jahren nicht einzuhalten sei, da auch der beste Samen dann 17 Proc. Wasser enthalte. Die Forderung, dass 100 Körner 150 Pflanzen geben, hält er für gerechtfertigt, Knauer hält sie für zu hoch, da nach seinen Versuchen auch die besten Samen der Ernte

1) Journ. de fabr. de sucre 23 Nr. 28.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 7 S. 93.
3) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 9 S. 229.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 488.

31 im Durchschnitt nur 112 ergeben haben. Seiner Ansicht nach
ten Keimproben nie nach Körnern allein, sondern immer nach Ge-
ht vorgenommen werden, weil der Rübensamenhandel nicht nach
rnern, sondern nur nach Gewicht stattfindet und bei der Abzählung
100 Körnern unwillkürlich vom Produzenten mehr nach den grossen
l vom Consumenten bez. dessen Beauftragten mehr nach den kleinen
rnern gegriffen wird. Der Durchschnitt der Körnerzahl beträgt in
rm. im Maximum 300, im Minimum 200 Stück, im Durchschnitt 241,
l da diese 241 Körner 271 Keime ergeben, so ist dies eine Keimkraft
112 Proc. Die höchste Keimkraft nach Körnern wie nach Gewicht
ieser Versuchsreihe hatte F. Knauer's Imperial mit 169,3 Proc., die
drigste der sogenannte polnische Samen aus Auchy in Frankreich mit
2 Proc. Von anderer Seite werden diese Angaben für zu niedrig
alten und wird die Zahl 150 Proc. als normal bezeichnet, nur muss
Versuch richtig ausgeführt werden.

F. Nobbe[1]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Werthprüfung
n Runkelrübensamen: Man zählt der Mittelprobe zwei- oder
imal 100 Fruchtknäule in dem Sinne ab, dass jedes Hundert mög-
ist annähernd dem Durchschnittscharakter der Probe entspricht, und
t sie nach einer 6 bis 12stündigen Vorquellung zum Keimen an. Die
eils gekeimten Knäule werden, nach Maassgabe der von ihnen ge-
erten Anzahl von Keimpflänzchen, zur weiteren Beobachtung in ein
onderes Keimbett übertragen und diese Operation bei jeder Revision
derholt, so dass beim Abschluss des Versuchs, nach 14 Tagen, für
es Hundert Knäule 3 bis 8 (meist 4 bis 6) Keimstätten vorliegen.
der Knäulzahl jedes Keimbetts, multiplicirt mit der demselben zu-
örigen Keimziffer, ergibt sich durch Addition die rohe Keimkraft der
be und zugleich das Verhältniss, in welchem die einzelnen Knäule
Gesammtergebniss betheiligt sind. Alsdann werden die rückständigen
nen herausgebohrt und damit die wahre Keimkraft der Probe, bezogen
die zur Keimung angesetzten Samen, gewonnen. Durch die Wägung
(in der Regel dreimal) 1000 Fruchtknäulen ermittelt man sodann,
viele Knäule und keimfähige Samen in 1 Kilogrm. der Waare ent-
ten sind. Die Bestimmung der fremden Bestandtheile und event. des
ssergehalts der Probe normirt schliesslich deren Nettogebrauchswerth
l die erforderliche Aussaatmenge.

Zur Auswahl der Samenrüben. Um die Beziehungen
specifischen Gewichts der ganzen Rübe und deren einzelne Theile
deren Saftdichtigkeit und Zuckergehalt festzustellen, verwendete
Marek[2]) tadellose Rüben von 1,05 bis 1,07 spec. Gew., welche
ächst in feuchtem Sande eingekellert wurden. Schon nach 1 Monat
gten viele derselben nur noch ein Eigengewicht von 1,03 bis 1,04,
ne einzige hatte noch das Gewicht von 1,07. Diese Abnahme des

1) Landwirthschaftl. Versuchsst. 27 S. 283.
2) Mittheil. des landwirthschaftl. Instit. Königsberg S. 53, 68.

Eigengewichtes ist theils auf das Wachsthum der Rübenblätter, mehr noch auf das Eindringen von Luft in die Fibrovasalstränge und das Zellgewebe der Rübe zurückzuführen. Es empfiehlt sich daher, zur Rübensortirung nur kurz vorher aus der Erde genommene Rüben zu verwenden. Es wurde nun jede Rübe als ganze Rübe in der Salzlösung geprüft, dann in 4 Theile zerschnitten, und zwar in Kopf, Wurzelspitze, Mittelstück und einem dem Mittelstück entnommenen seitlichen Abschnitt (mittlerer Abschnitt) welche zur Bestimmung ihres specifischen Gewichtes in Salzlösungen gebracht wurden. Die Resultate dieser mit 68 Rüben ausgeführten Untersuchungen lassen jedoch ein bestimmtes Verhältniss nicht herausfinden; vielmehr zeigen die Unterschiede zwischen dem specifischen Gewicht der ganzen Rübe und der einzelnen Theile theils geringere (I bis III), theils erhebliche Abweichungen (IV bis VI):

	I	II	III	IV	V	VI
Ganze Rübe	1,034	1,043	1,052	1,033	1,046	1,054
Kopfende	1,038	1,042	1,053	1,042	1,045	1,056
Wurzelspitze	1,038	1,047	1,055	1,056	1,061	1,072
Mittlerer Abschnitt	1,038	1,042	1,051	1,044	1,046	1,066
Rumpf	1,040	1,047	1,047	1,012	1,053	1,057

Es scheint, dass ganze Rüben mit geringerer Schwere in den einzelnen Theilen grössere Unterschiede zeigen als Rüben mit höherem specifischem Gewicht. So ergaben 23 Rüben von 1,03 bis 1,04 spec. Gew., 25 Rüben von 1,04 bis 1,05 und 19 Rüben von 1,051 bis 1,064 spec. Gew. im Mittel folgendes specifische Gewicht:

Spec. Gew. =	1,03 bis 1,04	1,04 bis 1,05	1,051 bis 1,064
Ganze Rübe	1,0345	1,0453	1,0547
Kopf	1,0399	1,0486	1,0546
Wurzelspitze	1,0513	1,0582	1,0629
Mittlerer Abschnitt	1,0405	1,0484	1,0537
Rumpf	1,0420	1,0514	1,0558

Ganze Samenrüben zeigen somit in Salzlösungen im Allgemeinen ein kleineres specifisches Gewicht als deren einzelne Theile; der Unterschied ist um so grösser, je kleiner das specifische Gewicht der ganzen Rübe ist. Von den einzelnen Theilen ist die Wurzelspitze am schwersten, dann folgen Rumpf, mittlerer Abschnitt und Kopf oder Wurzelhals. Für die Sonderung der Rüben zur Zucht ist somit dem Einwerfen der ganzen Rübe die Verwendung der einzelnen Rübentheile vorzuziehen. An der ganzen Rübe bilden die zu belassenden Blattreste das Hinderniss für eine gleichmässige Bestimmung; namentlich dringt durch die abgeschittenen Blattstiele Luft in die Rübe ein und ändert ihr specifisches Gewicht, so dass dieses durch die einzelnen Rübentheile genauer zu ermitteln ist. Der Kopftheil kann hierzu nicht verwendet werden, da mit dessen Entnahme die Rübe zerstört würde; die unterste Spitze gibt zu hohe Angaben; der seitliche Abschnitt eignet sich dagegen für die Trennung schwerer Rüben von leichteren am besten und kommt dieser der wahren mittleren Schwere der Rübe am nächsten. Zur Feststellung des Verhältnisses der specifischen Saftschwere der einzelnen Theile zu der ermittelten

specifischen Schwere in Salzlösungen wurden die einzelnen Rübentheile nach der Bestimmung in der Kochsalzlösung mit einem Tuche abgetrocknet, zerrieben, gepresst und die erhaltenen Säfte mit der Westphal'schen Wage gewogen. Es zeigte sich, dass die specifischen Gewichte der einzelnen Theile nicht mit der Saftdichtigkeit übereinstimmten, dass somit im Einzelfalle beide Verfahren nicht vergleichbar sind. Im Durchschnitt war die Saftschwere bei den Rüben mit dem specifischen Gewicht in der Salzlösung von:

Rüben, spec. Gew.	Saftschwere			
	Kopf	Wurzelspitze	Mittlerer Abschnitt	Rumpf
1,030 bis 1,040	1,0578	1,0592	1,0597	1,0585
1,040 bis 1,051	1,0625	1,0635	1,0645	1,0625
1,051 bis 1,064	1,0647	1,0648	1,0664	1,0652
Mittel von 68 Rüben .	1,0616	1,0625	1,0634	1,0629

Die Angaben der Saftschwere sind daher höher als die Gewichte der Rüben in Salzlösungen, was dadurch erklärlich wird, dass bei den ganzen Stücken das Mark bezieh. die Zellularsubstanz und die Lufteinschlüsse mitgewogen werden. Das Verfahren der Bestimmung des Werthes der Rüben durch Wiegen des Saftes ist daher viel sicherer als die specifische Gewichtsbestimmung der ganzen Rübe.

Bei der Feststellung der Unterschiede zwischen dem specifischen Gewichte des Saftes und dem durch Polarisation ermittelten Zuckergehalte ergab sich, dass gleichen Polarisationen ungleiche Saftdichtigkeiten zukommen und dass bei gleichen Saftdichtigkeiten ungleiche Polarisationen anzutreffen sind [1]). Bei der grösseren Zahl der Untersuchungen geht jedoch das specifische Gewicht des Saftes mit dem Zuckergehalt bei Rüben, welche unter gleichen Verhältnissen gezogen sind und derselben Sorte angehören, ziemlich parallel, so dass die Bestimmung der Saftschwere der Rüben sehr wohl zur Ermittelung guter Samenrüben dienen kann.

Zur Untersuchung der Vertheilung des Zuckers in der Rübe zerlegte Marek die Rüben der Länge nach in 8 gleiche Theile und ermittelte von jedem einzelnen Theile das absolute Gewicht, die gewonnene Saftmenge, die specifische Saftschwere und die Polarisation des Saftes; Kopf und äusserste Wurzelspitze waren ausgeschlossen. Ein zweiter Theil Rüben wurde mittels Hohlmesser nach den peripherischen Theilen so zerlegt, dass der erste Cylinder den inneren und den 2. Fibrovasalstrang, der zweite und der dritte Cylinder je die beiden folgenden und der vierte die Rinde enthielt. Dabei lieferte der innerste Rübencylinder, bestehend aus dem 1. und 2. Fibrovasalstrange, einen aus der Presse fliessenden hellgelben Saft, welcher nach 8 Minuten langem Stehen schmutzig lichtgrün wurde; das Gereibsel dieses Saftes war hellgelb und behielt diese Farbe auch der Presskuchen. Der Saft vom zweiten

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. 347.

Cylinder, enthaltend den 3. und 4. Fibrovasalstrang, war bei seinem Hervorquellen aus der Presse lichtgrün und grünlich gelb und ging nach 8 Minuten langem Stehen in eine graugrüne Steinfarbe über, welche viel dunkler war als die Saftfarbe des ersten Cylinders, der bereits $^1/_2$ Stunde gestanden hatte. Gereibsel wie Presskuchen besassen eine weisslich gelbe Farbe und behielten diese auch noch nach längerer Zeit. Bei dem dritten Cylinder (5. und 6. Fibrovasalstrang) war das Gereibsel weisslich gelb und von röthlich blauen Flecken inselartig durchsetzt. Der Saft hatte beim Ausfliessen aus der Presse eine dunkelgraue bis schmutziggraue Farbe, bei welcher die Einmischung des gelben Saftes wie beim ersten und zweiten Cylinder noch deutlich erkennbar war. Die Verfärbung ins Dunkle wurde alsbald kräftiger und machte nach einem 1stündigen Stehen einer merklichen Aufhellung wieder Platz. Die Presskuchen färbten sich bald dunkel. Das Gereibsel des vierten Cylinders bezieh. der Rinde und der daran stossenden Theile war röthlich, der Saft zeigte bei dem Ausfliessen die Farbe der Alizarintinte, welche bald nachdunkelte und nach 10 Minuten ganz schwarz erschien. Die Presskuchen nahmen schon während des Pressens die bekannte dunkle Farbe an. (Sostmann sieht die Ursache der Färbung des Rübensaftes in der Oxydation eines farblosen Rübenbestandtheiles zu Ulmin- und Huminstoffen. Dem entsprechend wurde schon früher das Schälen der Rüben zur Gewinnung reinerer Säfte vorgeschlagen.) Die durch die genannten Untersuchungen erzielten Resultate entsprachen aber nicht den Erwartungen, da sie für die Bestimmung des mittleren Saftgehaltes der Rübe im Allgemeinen nicht verwendbar waren. Es wurden nun je 30 grosse, mittlere und kleine Rüben in 2 Hälften der Länge nach getheilt und je 30 halbirte Rüben einmal zur Bestimmung der Vertheilung des Zuckergehaltes in den Längen und dann zur Untersuchung in den peripherischen Theilen benutzt, um festzustellen, wie sich der Zuckergehalt bei grossen, mittelgrossen und kleinen Rüben vertheilt vorfindet. Wird die Rübe am Kopfe bis zu den Blattstielresten abgeschnitten und der zurückbleibende Theil in 8 Stücke zerlegt, so ist der Kopftheil der schwerste; der Procentantheil des ersten Längenstückes nächst dem Wurzelhalse beträgt bei 90 Rüben im Mittel 30,87, der zweite 25,56, der dritte 17,44, der folgenden 11,49, 6,83, 4,09, dann 2,39 und der achte 1,33 Proc. Der Verlust, welchen der Rübenbauer dadurch erleidet, dass die untersten Enden der Rübe bei der Ernte im Boden bleiben, ist somit sehr gering, da der unterste Theil der Rübe nur 1,33 Proc. beträgt; dagegen kann ein zu starkes Putzen der Rübe, welches namentlich bei Rüben mit hohem Blattansatz und ungünstig gebauten, breiten, aus der Erde hervorragenden Köpfen vorkommt, 15 bis 25 Proc. ausmachen, eine Differenz, welche für den Landwirth sehr empfindlich wird und die Vortheile einer angewendeten künstlichen Düngung mitunter aufzuheben vermag. Deshalb werden die Rüben mit kleinen und vollständig in dem Boden sitzenden Köpfen und einem Wurzelhals, bei welchem der Blattansatz nicht tief an dem Wurzelkörper herabreicht, den geringsten Ausfall bei dem

n der Rüben ergeben. Das höchste specifische Gewicht besitzen
ifte des 2. und dann des 3. Längentheiles. Von da an mindert sich
iftschwere immer mehr und mehr und findet ihre kleinste Zahl in
übenspitze. Die Saftdichtigkeit des Kopfes ist dagegen höher wie
ler vier unteren Längentheile. Die höchste Polarisation ergab der
dem Kopfende zunächst liegende Längentheil; von da an sank
be bis zur Wurzelspitze. Das Kopfende steht hierbei zwischen
5. und dem 6. Längentheile, ein Resultat, welches den Angaben
'iolette (vgl. J. 1875. 787) völlig widerspricht. Der grösste
eitsquotient war bei den grossen Rüben in dem 5., bei den mittel-
en in dem 4. und bei den kleinen Rüben in dem 5. Längentheil
nden. Für die Untersuchung der peripherischen Theile wurde nur
bere Hälfte der Rübe benutzt und diese mit Hinweglassung des
rsten, dem Wurzelhalse zugekehrten Theile von $^1/_{16}$ der ganzen
nlänge, welcher wie auch die untere der Wurzelspitze zugewendete
e der Rübe zur Untersuchung nicht geeignet schien, weil die Fibro-
stränge hier nicht mehr deutlich abgegrenzt sind. Nach diesen Unter-
ngen, deren Durchschnittsresultate in beistehender Tabelle zusammen-

Bezeichnung untersuchten Rüben	Gewicht der Rübentheile	Gewicht der gewonnenen Saftmasse aus den einzelnen Theilen	Spec. Gew. des Saftes	Trockensubstanz	Polarisation des Saftes	Reinheitsquotient
	Grm.	Grm.				
Rübe	382,818	153,69	—	—	—	—
$^1/_{16}$ der ganzen Rüben- ge)	56,133	27,866	1,0616	15,046	11,076	73,614
ftheil ($^7/_{16}$ der ganzen enlänge)	269,597	97,542	—	—	—	—
te und 2. Fibrovalal- nggrenze	26,044	12,397	1,065	15,837	12,396	78,398
rovasalstrauggrenze	34,088	13,000	1,0643	15,674	12,504	79,775
"	41,866	16,787	1,065	15,837	12,888	81,379
"	46,533	18,363	1,065	15,837	12,897	81,435
"	42,244	13,780	1,0673	16,371	13,358	81,595
"	37,711	12,741	1,067	16,302	12,979	79,622
" (Rinde)	41,111	10,474	1,0596	14,571	10,427	71,559
nzende	57,088	28,282	1,0616	15,046	11,411	75,840

lt sind, weichen die Gewichtszahlen der einzelnen von Fibrovasal-
gen begrenzten ringförmigen Theile der Zuckerrübe von einander
wesentlich ab; die inneren Ringe ergeben etwas kleinere Gewichts-
ile. Die Saftmengen der inneren Fibrovasalstränge sind grösser
ne der mehr gegen den Umfang gelegenen. Die Ursache liegt in
kleineren Zellpartien und in der Schwierigkeit der Saftgewinnung
Theile mit der Handreibe. Das specifische Gewicht, der Zuck

gehalt und der Reinheitsquotient laufen parallel. Dieselben sind verhältnissmässig geringer in den centralen Rübentheilen. Sie wachsen bis zu dem 6. Fibrovasalstrange, verkleinern sich wieder bei dem 7. Strange und zeigen in der Rinde die kleinsten Zahlen.

Nach ferneren Versuchen von G. Marek[1]) ist die Samenzucht aus kleinen Rüben ökonomischer als die aus grossen. Man spart an Land-, an Kultur-, Ernte- und Aufbewahrungskosten und bewerkstelligt die darauf folgende Einpflanzung im 2. Jahre viel billiger und schneller. Die Entwickelung der Samenpflanze aus kleinen Rüben beschränkt sich auf eine geringe Zahl von Trieben, welche höher wachsen und weniger Neigung zum Niederbiegen der Samenstengel zeigen. Sie entwickeln gewichtsvollere hellere Samen, welche schneller reifen. In der darauf folgenden Generation erzeugten diese Samen Rüben, welche sich von jenen, deren Entwickelung aus Samen grosser Rüben stattgefunden hatte, durch kein Qualitätsmerkmal unterschieden, wahrscheinlich auch deshalb, weil die Samenträger der kleinen Rüben mit der entsprechenden Sorgfalt ausgewählt worden waren. — Derselbe[2]) hat ferner Versuche darüber angestellt, wie die einzelnen, einerseits dem Handbetrieb und dem kleineren Wirthe angepassten und andererseits auf grösseren Flächen mit Benutzung von Maschinen und Spanngeräthen zur Anwendung gelangenden Kulturmethoden unter möglichst gleichen Verhältnissen sich in Hinsicht auf Erntemenge und Beschaffenheit der Rüben verhalten. Die im Jahre 1879 ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

Kulturverfahren	Mittelgewicht einer Rübe	Spec. Gew.	Trockensubstanz	Polarisation	Nichtzuckergehalt	Reinheitsquotient	Stammer's Werthzahl	Ernte für 1 Hektar: Wurzel	Ernte für 1 Hektar: Blätter und Köpfe	Zucker für 1 Hektar
	Grm.							Kilgr.	Kilgr.	Kgr.
Drillkultur . .	599,6	1,060	14,666	12,55	2,116	85,572	10,9	61 868	40 340	6744
Maschinenkammkultur .	632,7	1,063	15,371	13,24	2,131	86,136	11,4	66 000	33 050	7484
Dibbelkultur .	1305,7	1,060	14,666	12,55	2,116	85,572	10,9	57 669	29 704	6286
Drillkultur . .	950,7	1,063	15,371	12,24	3,131	79,630	9,5	61 939	38 333	5884
Handkammsaat	981,7	1,062	15,139	12,60	2,539	83,228	10,4	62 349	31 485	6484
Handflachsaat .	1070,7	1,059	14,428	12,42	2,008	86,082	10,6	61 219	32 397	6481

Im Jahre 1880 wurden 16 Flach- und 16 Kammkulturversuche, im Jahre 1881 je 14 solcher Versuche ausgeführt. Dieselben ergaben im Mittel:

	1880 Polarisation	1880 Stammer's Werthzahl	1881 Polarisation	1881 Stammer's Werthzahl
Bei Kammkulturen . . .	11,43	9,5	12,07	9,8
Bei Flachkulturen . . .	11,06	9,1	11,56	9,1

1) Mittheil. des landwirthschaftl. Instit. Königsberg S. 157.
2) Mittheil. des landwirthschaftl. Instit. Königsberg S. 191 und 208.

ei 63 innerhalb 3 Jahren ausgeführten Versuchen ergab sich demnach
leichmässig, dass die Kammkultur süssere Rüben und werthvollere
rnten lieferte.

M. Märcker[1]) empfiehlt die Kalisalze zur Zuckerrüben-
üngung. — Die Düngung der Rüben mit Osmosewasser ist nach
'ersuchen von H. Briem[2]) nicht empfehlenswerth; die Untersuchung
er ohne und mit Osmosewasserdüngung erzielten Rüben ergab im Mittel
ahlreicher Versuche:

	Ohne	Mit
Mittleres Gewicht der Rüben	496	865 Grm.
Saft: Saccharimeter	14,9	13,6
Polarisation	12,16	10,28
Differenz	2,74	3,32
Quotient	81,6	75,6
Stammer'sche Werthzahl	9,8	7,8
Auf 100 Zucker kommen Nichtzucker	22,5	32,3

Die nachtheiligen Wirkungen der Stallmistdüngung auf die
Beschaffenheit der Zuckerrübe sind nach E. Wohltmann[3]) zu suchen
n dem langanhaltenden Zersetzungsprocess der grossen Mengen des im
Stallmist enthaltenen Stickstoffes, in dem Missverhältniss der Phosphor-
äuremengen zu denen des Stickstoffs, und schliesslich vielleicht auch
n den grossen Mengen Kali, die im Miste enthalten sind.

Die Rübenmüdigkeit wird, wie J. Kühn[4]) zeigt, lediglich
urch Nematoden bedingt. Es wurde nun zunächst die Anwendung giftiger
toffe versucht, welche möglicher Weise auf die Nematoden eine zer-
törende Wirkung äussern konnten; doch hat sich ausser dem Aetzkalk
eine einzige der geprüften zahlreichen Substanzen sicher wirksam ge-
eigt. Auch der Aetzkalk würde nicht mit Erfolg zur Bekämpfung der
'ematoden auf dem Acker angewendet werden können; wohl aber er-
ies er sich bei zweckentsprechender Verwendungsweise als ein sehr
mpfehlenswerthes Mittel zur Zerstörung der Nematoden in den Fabrik-
bfällen. Als ein sicheres Mittel zur Zerstörung der Nematoden zeigte
ch allerdings das Brennen des Bodens, sofern dasselbe in zweckent-
prechender Weise zur Ausführung gelangt. Aber die Kosten dieses
erfahrens sind so erhebliche, dass es nur für kleinere Flächen in An-
endung kommen kann. Allgemein anwendbar scheint nur der Anbau
on Fangpflanzen zu sein und ergaben Versuche, dass sich am günstigsten
ne dichte Ansaat des Wirsings, des Kohlrabis und mancher Sorten des
lattkohls zeigte. Da jedoch der Samen dieser Fangpflanzen bei den
äteren Saaten weniger sicher ausläuft, so ist für die 2. und 3. Saat
n Gemenge von Gartenkresse mit einer Kraut- oder Blattkohlsorte zu
mpfehlen. Weniger brauchbar erwiesen sich Raps, Rübsen und Senf.
as Aufnehmen der Fangpflanzen muss von der Mitte der 5. Woche bis

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 8 S. 181.
2) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 27.
3) Fühling's landw. Zeit. 1882 S. 401.
4) Fühling's landw. Zeit. 1882 S. 342.

spätestens der 6. Woche nach Beginn des Auslaufens der Saat erfolgen. Durch eine angemessene Rücksicht bei der Saat, dem Verziehen und der Ernte lässt sich auch die Zuckerrübe selbst als eine sehr wirksame Fangpflanze benutzen (vgl. J. 1880. 561; 1881. 607). — Das durch den Frass verschiedener kleiner Insekten und deren Larven veranlasste Schwarzwerden der Wurzeln junger Rübenpflanzen bespricht J. Kühn[1]). — Eine neue Rübenkrankheit ist in Frankreich beobachtet. Die Blätter in der Mitte der Rüben bedecken sich in Folge der Entwicklung eines Pilzes der Gattung Peronospora mit einem violeten Staub, in Folge dessen die Rüben absterben[2]).

Das Aufschiessen der Zuckerrüben hat Ch. Le Lavandier[3]) verfolgt. Bei enger Pflanzenentfernung verbleiben die geschossten Rüben den normalen bis zur Erntezeit überlegen; ihre Reinheiten und Salzcoëfficient sind deutlich höher als die der nicht geschossten Rüben. Das Gegentheil gilt für die weit auseinander stehenden Rüben. Die Reinheit der Säfte soll man seiner Ansicht nach erst nach der Scheidung bestimmen:

Untersuchung normaler und geschosster Rüben, welche 14 Tage in den Mieten aufbewahrt waren		Normale Rüben	Geschosste Rüben
Roher Saft	Mittleres Rübengewicht	279 Grm.	281 Grm.
	Saftdichte	1,06	1,057
	Zucker in 100 Saft	12,780	13,350
	Reinheit	80	90
Geschiedener, d. h. mit Kalk und doppelter Saturation behandelter Saft	Saftdichte	1,044	1,047
	Zucker in 100 Saft	10,050	11,140
	Reinheit	87,400	89,400
	Asche	0,495	0,450

Der Saft der geschossten Rüben ist also nach der Scheidung und Saturation reiner als derjenige der normalen geblieben. Die am Aräometer sichtbare Reinigung ist fast Null. Solche Unterschiede in der Reinheit vor und nach der Scheidung kommen öfters vor. Man findet zuweilen die merkwürdige Erscheinung, dass ein Rohsaft von 90 Reinheit nach der Scheidesaturation abgenommen oder sich nur wenig verändert hat; dies kommt von der Natur der abgeschiedenen Substanzen her, die das Aräometer in sehr wechselnder Weise beeinflussen.

Bildung des Zuckers in den Pflanzen. A. Perrey[4]) hat Blätter und Stengel von Bohnen auf ihren Gehalt an Glycose, welche Fehling'sche Lösung direkt reducirt, und an Saccharose, welche dies erst nach der Inversion thut, untersucht:

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 592.
2) Sucrer. indig. 20 S. 253.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 596.
4) Compt. rend. 94 S. 1124.

	Glycose		Saccharose	
	Blätter	Stengel	Blätter	Stengel
29. Juni	0	0	56	38
7. Juli	0	36	41	51
15. „	0	20	8	50
29. „	0	11	22	64
13. August	0	9	Spur	30
26. „	10	14	24	28
11. September	12	23	42	30
23. „	14	15	42	27

Perrey schliesst daraus, dass die Glycose nicht durch Einwirkung des Chlorophylls gebildet wird, sondern durch Hydratation der Saccharose, welche direkt von der grünen Zelle gebildet wird. Die Stärke bildet sich durch Vereinigung gleicher Moleküle dieser beiden Zucker nach der Berthelot'schen Formel: $C_{12}H_{20}C_{10} + C_6H_{12}O_6 = C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O$.

Die Veränderung der Zuckerrüben bei der Aufbewahrung im Winter untersuchte G. Marek[1]). Die immer denselben Rüben entnommenen Bohrproben hatten folgende Zusammensetzung:

Datum der Untersuchung 1880/81	Spec. Gewicht des Saftes	Trocken-substanz des Saftes	Polari-sation des Saftes	Nicht-zucker-gehalt	Reinheits-quotient	Trocken-substanz der ganzen Rübe
23. November	1,072	17,454	15,76	1,694	90,29	20,69
14. December	1,0745	17,939	16,22	1,719	90,46	20,45
17. Januar	1,072	17,454	15,87	1,584	90,92	19,48
28. „	1,069	16,767	14,92	1,847	89,01	18,38
16. Februar	1,064	15,604	13,51	2,094	86,60	18,03
7. März	1,058	14,190	11,94	2,250	84,13	17,605
28. „	1,0575	14,071	11,78	2,291	83,72	16,923

Eine im vorigen Winter ausgeführte Versuchsreihe ergab:

	Spec. Gewicht	Trocken-substanz	Polarisation	Nichtzucker-gehalt	Reinheits-quotient
8. Oktober	1,065	15,837	14,431	1,406	91,12
7. November	1,067	16,302	14,800	1,502	90,79
6. December	1,0615	14,023	13,270	1,753	88,33
9. Januar	1,058	14,190	12,675	1,515	89,32
1. Februar	1,057	13,952	12,105	1,843	96,79

Es ist somit sehr unvortheilhaft, wenn der Betrieb weit über December hinaus ausgedehnt wird. — Marek bespricht ferner die verschiedenen Umstände unter denen die Rüben gefrieren können. Um den Einfluss des Frostes festzustellen nahm er 20 Rüben, zertheilte dieselben in 8 möglichst gleiche vom Wurzelhalse bis zur Wurzelspitze reichende Längentheile, und vertheilte diese in 8 Partieen so, dass jede derselben einen Rübentheil einer jeden Rübe enthielt. Eine Partie

1) Mittheil. des landwirthschaftl. Instit. in Königsberg S. 106 und 11?

untersuchte er zu Beginn des Versuches (I), die andern 7 Partien setzte er der Frostwirkung bei — 3° bis — 4° aus. Die erste Partie wurde nach 24 Stunden untersucht (II), die zweite Partie gelangte nach einer 48stündigen Frosteinwirkung zur Untersuchung (III); die andern Proben gelangten im gefrorenen Zustande, in den sie innerhalb der 48 Stunden eingetreten waren, in den Keller, und wurden daselbst bei 5° für spätere Untersuchungen aufbewahrt, von denen die erste (IV) nach weiteren 5, die zweite (V) nach weiteren 14 und die dritte (VI) nach weiteren 30 Tagen vorgenommen wurde:

	Spec. Gewicht	Trocken-substanz	Polarisation	Nicht-zucker	Reinheits-quotient
I	1,063	15,371	13,429	1,942	87,36
II	1,065	15,837	13,109	2,728	82,77
III	1,081	19,497	16,518	3,979	84,72
IV	1,065	15,837	13,725	2,112	86,66
V	1,0645	15,721	13,86	1,861	88,16
VI	1,0585	14,309	9,69	4,619	67,71

Als Resultat dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass die Frostwirkung von 24 Stunden keine namhafte Veränderung gegenüber der normalen Rübe erfahren hatte. Die 24stündige Frostwirkung veranlasste dagegen einen auffallenden Wasserverlust. Das specifische Gewicht des Saftes stieg von 1,065 auf 1,081, die Polarisation von 13,109 auf 16,518, der Nichtzuckergehalt von 2,728 auf 3,979, während der Reinheitsquotient keine Veränderung zeigte. Marek glaubt die Saftbeschaffenheit in stofflicher Hinsicht, bis auf die Concentrationserscheinung als unverändert bezeichnen und dieses Vorkommniss damit erklären zu sollen, dass die an die Oberfläche getretene Eisnadelbildung zu diesem Wasserverluste die Veranlassung gegeben hat. Die nachtheilige Wirkung des Frostes beim Aufbewahren bei + 5° tritt nach etwa 3 Wochen ein.

Saftgewinnung. Eine Waschmaschine für Kartoffeln und Rüben construirte F. W. Hering in Osterfeld (*D. R. P. Nr. 16 373 u. 17 470), — F. Riepenhausen in Elze (*D. R. P. Nr. 16 801) — und O. Knauer in Mattierzoll (*D. R. P. Nr. 17 464) Rübenabschneider in Verbindung mit Rübenschwemme.

H. Vorster in Hagen (*D. R. P. Nr. 17 105) beschreibt Neuerungen an Rübenschnitzelmessern, — C. Jaros[1]) parabolisch-hyperbolische Schnitzelmesser, — F. Rassmus in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 17 564) getheilte Vorlagen zur Aufnahme und Befestigung von Vorschnittmessern für Rübenschnitzelmaschinen. — Nikisch[2]) construirte eine Rübenschneidmaschine, — L. Bodenbender in Bernburg (*D. R. P. Nr. 18 784) einen Steinfänger an Rübenschnitzelmaschinen (vgl. J. 1880. 562; 1881. 608), Coureur und Crombez in Paris (*D. R. P. Nr. 18 941) eine Rübenschnitzelmesserschärfmaschine.

---

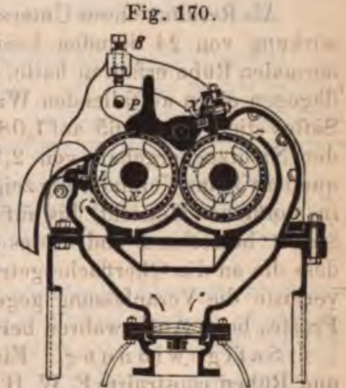
1) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 141.
2) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 132.

G. Lincke in Waldau (*D. R. P. Nr. 17069) setzt auf die Diffu-nsapparate einen Entgaser (vgl. J. 1881. 609). — R. Farkac Prag (*D. R. P. Nr. 18822) construirte eine Diffusions-Doppel-matur, — G. Raulick in Lundenburg (D. R. P. Nr. 17732) einen iffusionssiebentlaster. — H. Pellet[1]) beschreibt einen alorisator, Mallebranke genannt. — W. Fischer (*D. R. P. r. 18326) empfiehlt die Verwendung der Brüdendämpfe aus der ampfkammer des Dicksaftkörpers zur Erwärmung der Diffusionssäfte rch die Calorisatoren (vgl. J. 1881. 609).

E. Charles und A. Perret in Roye (*D. R. P. Nr. 16038) schreiben einige Verbesserungen an ihrem continuirlichen iffusionsapparate (vgl. J. 1880. 564).

Bei der continuirlich wirkenden Doppelwalzenpresse von . D. R. Dujardin in Lille (D. R. P. Nr. 18877) gelangt das von ten zugeführte Material zwischen die mit Perforirungen versehenen Walzen $N N^1$ (Fig. 170) und dann unter e Pressbacke P, welche mittels Schraube mehr oder weniger der Walze N ge-ähert werden kann. Nach der andern eite zu stösst genannte Backe an eine eiste Q, mit der sie eine zur Aufnahme er Abdichtungsschiene X bestimmte öhlung bildet, behufs Herstellung einer urch den Druck des Breies gebildeten ichtung, welche von dem Verstellen er Pressbacke unabhängig ist. Die tirnwandungen der Walzen sind, eben-alls für den Zweck der Dichtung, mit oncentrischen Nuten versehen, in welche ich mit verbleibendem Spielraum Vor-prünge einer Dichtungsscheibe einlegen vgl. J. 1881. 612). — A. Vivien[2]) empfiehlt den Zuckergehalt der Rübe möglichst zu erschöpfen, und zwar durch Anwendung der dritten Pressung.

Fig. 170.



H. Pellet[3]) hat Rübenrückstände verschiedener Arbeits-weisen untersucht.

Aufbewahrung der Diffusionsrückstände. Auf Ver-anlassung von M. Märcker[4]) haben mehrere Zuckerfabriken über den Verlust der Diffusionsrückstände beim Lagern in Erdgruben Versuche angestellt. Die Rückstände hatten vor und nach dem Lagern folgende Zusammensetzung:

1) Sucrer. indig. 19 S. *420.
2) Journ. d'agricult. prat. 1882 S. 856.
3) Revue industr. chim. Nr. 60; Zeitschrift des deutschen Ver. f. Rüben-zucker 1882 S. 860.
4) Journ. für Landwirthschaft 1882 S. 413 und 480.

…uchte er zu Beginn des Versuches (I), die andern 7 Partien setzte …r Frostwirkung bei — 3° bis — 4° aus. Die erste Partie wurde … 24 Stunden untersucht (II), die zweite Partie gelangte nach einer …ündigen Frosteinwirkung zur Untersuchung (III); die andern Proben …ngten im gefrorenen Zustande, in den sie innerhalb der 48 Stunden …getreten waren, in den Keller, und wurden daselbst bei 5° für späteren …tersuchungen aufbewahrt, von denen die erste (IV) nach weiteren … zweite (V) nach weiteren 14 und die dritte (VI) nach weiteren … …agen vorgenommen wurde:

	Spec. Gewicht	Trockensubstanz	Polarisation	Nichtzucker	Reinh… quoti…
I	1,063	15,371	13,429	1,942	87,…
II	1,065	15,837	13,109	2,728	8…
III	1,081	19,497	16,518	3,979	8…
IV	1,065	15,837	13,725	2,112	[illegible]
V	1,0645	15,721	13,86	1,861	[illegible]
VI	1,0585	14,309	9,69	4,619	[illegible]

Als Resultat dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass d… wirkung von 24 Stunden keine namhafte Veränderung gegen… normalen Rübe erfahren hatte. Die 24stündige Frostwirkung v… dagegen einen auffallenden Wasserverlust. Das specifische G… Saftes stieg von 1,065 auf 1,081, die Polarisation von 13,109 a… der Nichtzuckergehalt von 2,728 auf 3,979, während der … quotient keine Veränderung zeigte. Marek glaubt die Saftbe… in stofflicher Hinsicht, bis auf die Concentrationserscheinun… ändert bezeichnen und dieses Vorkommniss damit erklären … dass die an die Oberfläche getretene Eisnadelbildung zu di… verluste die Veranlassung gegeben hat. Die nachtheilige… Frostes beim Aufbewahren bei + 5° tritt nach etwa 3 W…

Saftgewinnung. Eine Waschmaschine … und Rüben construirte F. W. Hering in Osterfeld (*D. R. P. … u. 17 470), — F. Riepenhausen in Elze (*D. R. P. Nr. 174… und O. Knauer in Mattierzoll (*D. R. P. … schneider in Verbindung mit Rübenschwemme.

H. Vorster in Hagen (*D. R. P. Nr. 17 105) … rungen an Rübenschnitzelmessern, — C. Jar… hyperbolische Schnitzelmesser, — F. Rassmus in Mag… Nr. 17 564) getheilte Vorlagen zur Aufnahme und Be… schnittmessern für Rübenschnitzelmaschine, — L. … construirte eine Rübenschneidmaschine, — … Bernburg (*D. R. P. Nr. 18 784) einen Stein… schnitzelmaschinen (vgl. J. 1880. 562; 1881. … Crombez in Paris (*D. R. P. Nr. 18 941) eine… messerschärfmasch… Rüb… Rüb…

1) Organ des österr…
2) Organ des öster…

Fabrik	Frische Diffusionsrückstände							Dieselben nach dem Einmieten						
	Wasser	Trockensubstanz	Asche	Fett	Holzfaser	Stickstoff haltige Substanz	Stickstofffreie Extractstoffe	Wasser	Trockensubstanz	Asche	Fett	Holzfaser	Stickstoff haltige Substanz	Stickstofffreie Extractstoffe
1	87,57	12,43	0,68	0,07	2,70	1,05	7,93	87,56	12,44	1,12	0,18	3,09	1,18	6,87
2	93,01	6,99	0,31	0,03	1,75	0,63	4,27	93,18	6,82	0,39	0,13	1,73	0,71	3,86
3	89,50	10,50	0,50	0,04	2,43	0,94	6,59	88,81	11,19	0,68	0,05	2,58	1,02	6,86
4	91,66	8,34	0,65	0,04	1,73	0,66	5,26	89,14	10,86	1,68	0,06	2,29	0,94	5,89
5	91,59	8,41	0,54	0,05	1,90	0,67	5,25	91,34	8,66	0,79	0,05	2,07	0,88	4,87
6	91,88	8,12	0,41	0,05	1,77	0,66	5,23	87,83	12,17	1,55	0,13	2,90	1,20	6,40
7	91,97	8,03	0,43	0,04	1,84	0,69	5,03	90,29	9,71	0,61	0,05	2,34	0,95	5,76
8	88,00	12,00	0,67	0,06	2,80	1,04	7,43	88,70	11,30	1,94	0,06	2,34	0,93	6,03
9	87,1	12,9	0,71	0,07	3,03	1,13	7,96	87,06	12,94	1,14	0,14	3,38	1,27	7,01
Mittel	90,25	9,75	0,54	0,05	2,22	0,83	6,10	89,32	10,68	1,10	0,09	2,52	1,01	5,95
10	Pressrückstände von Atzendorf frisch und gesäuert:													
	73,02	26,98	2,17	0,25	5,36	1,87	17,33	76,38	23,62	2,93	0,28	4,46	1,37	14,58

Durch Wägung der Rückstände beim Einmieten und Herausheben aus der Grube und an der Hand obiger Analysen wurden folgende procentische Verluste festgestellt:

Fabrik	Dauer der Einmietung	Wasser haltige Substanz	Aschen freie Trockensubstanz	Fett	Holzfaser	Stickstoff haltige Substanz	Stickstoff freie Extractstoffe
1) Zingst . . .	13 Monate	20,4	23,0	+ 105,7	8,9	10,8	31,1
2) Kojetein . . .	9 „	44,2	46,6	+ 140,0	45,0	37,1	49,6
3) Schafsee . . .	3 „	18,0	13,8	— 1,6	12,9	10,9	14,6
4) Hedersleben I .	4 1/3 „	55,2	45,7	— 32,7	39,8	35,2	49,1
5) „ II .	— „	45,4	45,5	— 44,4	40,6	28,2	49,4
6) „ III .	— „	47,5	27,7	+ 26,2	14,0	4,5	35,6
7) „ IV .	— „	62,1	54,6	— 52,8	51,8	37,5	56,5
8) Bielen . . .	8 2/3 „	23,5	36,5	— 26,6	36,1	31,6	32,5
9) Körbisdorf . .	8 „	19,3	21,8	+ 60,0	10,0	9,1	28,5
10) Atzendorf . .	6 „	17,7	32,7	— 8,0	31,6	39,7	30,8
	Mittel . .	35,3	34,8	+ 16,9	29,6	24,5	37,8

An diesem 13,8 bis 54,6 Proc. der Trockensubstanz betragenden Verlust während des Einmietens sind demnach namentlich die Stickstoff freien Extractstoffe betheiligt, aber auch die Stickstoff haltigen Bestandtheile erleiden erhebliche Verluste. Die bisherige Annahme, dass die in heissen Säuren und Alkalien unlösliche Holzfaser gegen diese Zersetzungen geschützt seien, hat sich nicht bestätigt; man wird daher künftig bei Feststellung der Verluste eines Futtermittels durch Beregnen, Aufbewahren, Einsäuern u. dgl. nicht mehr von der Rohfaser, als von einem der Zersetzung und Lösung nicht unterworfenen Stoffe, ausgehen dürfen.

ls Ursache dieser Verluste sind einerseits Gährungsprocesse, denen die den Rückständen enthaltenen Kohlehydrate unterliegen, andererseits er Oxydationsvorgänge anzusehen, durch welche die organische Subanz in Kohlensäure übergeführt und verflüchtigt wird. Durch Abessen einer an Nährstoff reichen Flüssigkeit aus den mit an Wasser ichen Diffussionsrückständen gefüllten Mieten oder durch Eindringen lcher Flüssigkeiten in das poröse Erdreich der Schnitzelgruben finden ch angestellten Versuchen erhebliche Verluste der Diffusionsrückstände cht statt. Die Verluste beim Lagern sind um so grösser, je poröser s Material der Mieten und je weniger dicht die Bedeckung derselben t; eingemietete Diffusionsrückstände hatten z. B. folgende Zusammentzung:

	In poröser Erde 8 Monate eingemietet	In poröser Erde 20 Monate eingemietet	In dicht gemauerter Grube 7 Monate eingemietet
'asser	84,26	84,40	87,04
rockensubstanz	15,74	15,60	12,96
sche	1,30	1,22	0,85
'ett	0,30	0,14	0,12
ohfaser	3,95	4,29	2,93
tickstoff haltige Stoffe	1,54	1,56	1,21
tickstoff freie Extractstoffe	8,65	8,39	7,85

Dem entsprechend verloren auch mit Strohhäcksel und Spreu einnietete Rückstände durch das Lagern mehr als die reinen Diffusionsckstände. Versuche, durch Zusatz von Kochsalz u. dgl. Conservirungsittel eine bessere Haltbarkeit der Diffusionsrückstände zu erreichen, ben unbefriedigende Resultate.

Im Betriebsjahr 1880/81 sind durch die Zuckerfabriken des deuthen Reiches etwa 3 000 000 Tonnen gepresster Schnitzel producirt, dass, wenn 25 Proc. ohne Verluste verfüttert sind, 2 250 000 Tonnen rig bleiben, welche einem durchschnittlichen Verlust von $^1/_3$ ihrer rockensubstanz ausgesetzt sind. Nimmt man nun für 100 Kilogrm. presste Diffusionsrückstände den üblichen Werth von 60 Pf. an, so ürde sich der Verlust, welcher bei der Einmietung entsteht, jährlich f 4 500 000 Mark belaufen. Zur Vermeidung dieser grossen Verluste t es gerathen, während der Betriebszeit der Zuckerfabriken die Diffunsrückstände möglichst im frischen Zustande zu verfüttern, den Rest er zu trocknen. Durch Fütterungsversuche ist erwiesen, dass die geockneten Diffusionsrückstände ein vollkommen gesundes Futtermaterial rstellen, welches von den Thieren gern aufgenommen wird und seiner 'irkung nach als Kraftfuttermittel anzusehen ist, so dass ein Theil der tzt üblichen Kraftfuttermittel durch getrocknete Diffusionsrückstände setzt werden kann. Durch die bisher verfütterten wasserreichen iffusionsrückstände werden die Thiere zu einem übermässig grossen 'assergenuss gezwungen, für dessen Bewältigung im Thierkörper esentliche Nährstoffmengen, ohne Nutzen für die Produktion, geor erden müssen. Bei einem Fütterungsversuch mit Scha

Mehraufnahme von Wasser 36,2 Proc. des Wasserverbrauches gegen die Trockenfütterung. Zur Bewältigung (Erwärmung auf Körpertemperatur und Ausathmung) dieser Mengen würden 20,2 Proc. der in der Nahrung vorhandenen verdaulichen Kohlehydrate erforderlich gewesen sein. Das Austrocknen der Diffusionsrückstände hat daher auch noch den Vortheil, den Thierkörper von einem übermässigen, der Produktion schädlichen Wassergenuss zu entlasten. Zwei Proben I und II getrockneter Diffusionsrückstände hatten folgende Zusammensetzung, während nach der Berechnung auf frische Diffusionsschnitzel für 88 Proc. Trockensubstanzgehalt sich die unter III angegebene Zusammensetzung ergeben würde:

	I	II	III
Feuchtigkeit	11,66	8,75	12,00
Proteïnstoffe	7,87	7,88	7,65
Fett	1,40	1,50	0,45
Holzfaser	20,00	18,43	20,56
Asche	7,14	7,33	5,00
Stickstoff freie Extractstoffe	51,93	56,11	54,34
	100,00	100,00	100,00

Der Futterwerth, welchen man von 5000 Tonnen Zuckerrüben in Form von eingemieteten und gesäuerten Diffusionsrückständen erhält, beträgt 8202,60 Mark, während durch das Trocknen ein Futterwerth von 18 400 Mark gewonnen werden könnte. Das Trocknen würde demnach eine Werthvermehrung von 10 197,40 Mark für 5000 Tonnen Rüben im Gefolge haben, oder man könnte bis 51 Pf. für das Trocknen von 100 Kilogrm. Diffusionsrückstände ausgeben. Diese Zahl entspricht gleichzeitig der Werthvermehrung gepresster frischer Diffusionsrückstände durch das Trocknungsverfahren. Wäre es nun möglich, die Trocknung von 100 Kilogrm. Rückstände mit einem Aufwande von 16 Pf. zu bewerkstelligen, wie dies in Aussicht gestellt wird, so bliebe für 5000 Tonnen Rüben immerhin noch ein Gewinn von 7983,40 Mark übrig, welcher wahrlich gross genug ist, um das Trocknungsverfahren der eingehendsten Prüfung auf seine praktische Durchführbarkeit zu unterwerfen (vgl. J. 1881. 616).

Durch zahlreiche Analysen hat derselbe ferner die Maximal-, Minimal- und Mittelzahlen für die Zusammensetzung frischer und vergohrener Diffusionsrückstände gefunden:

	Frisch			Trockensubstanz		
	Maxim. Proc.	Minim. Proc.	Mittel Proc.	Maxim. Proc.	Minim. Proc.	Mittel Proc.
Wasser	93,01	85,59	89,77	—	—	—
Trockensubstanz	14,41	6,99	10,23	—	—	—
Asche	0,70	0,31	0,58	7,60	4,42	5,67
Fett	0,07	0,03	0,05	0,87	0,39	0,4[illegible]
Rohfaser	3,25	1,73	2,39	26,33	19,90	[illegible]
Rohproteïn	1,26	0,63	0,89	9,92	7,77	[illegible]
Stickstofffr. Extractst.	8,94	4,27	6,32	64,42	58,10	[illegible]

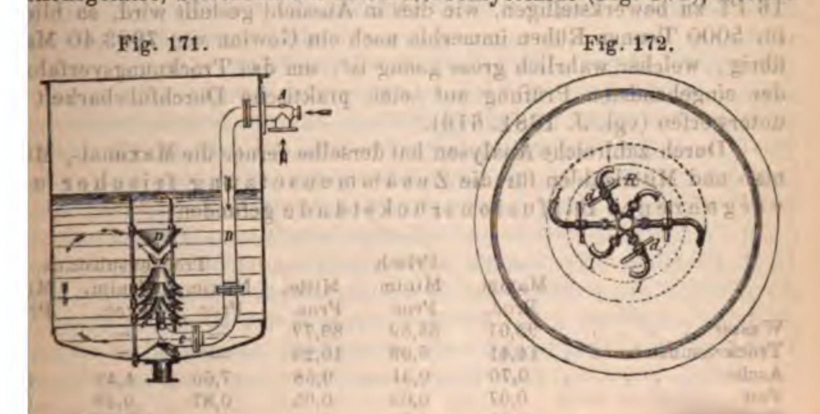
	Gesäuert Maxim. Proc.	Minim. Proc.	Mittel Proc.	Trockensubstanz Maxim. Proc.	Minim. Proc.	Mittel Proc.
sser	90,97	84,26	88,52	—	—	—
ckensubstanz . .	15,74	6,82	11,48	—	—	—
che	1,96	0,39	1,09	17,32	5,30	9,50
t	0,30	0,03	0,11	2,75	0,21	0,95
hfaser	4,29	1,73	2,80	30,06	24,46	24,39
hproteïn	1,92	0,59	1,07	11,56	6,50	9,32
ckstofffr. Extractst.	8,65	3,86	6,41	63,93	49,72	55,84

A. Morgen[1]) berichtet über Fütterungsversuche mit ischen und getrockneten Diffusionsrückständen, aus nen hervorgeht, dass die frischen Diffusionsrückstände durch Trocknen cht an Nährwerth verlieren, dass dagegen die getrockneten dem Thierrper die Bewältigung der bedeutenden Menge an Wasser, welche ihm den frischen Schnitzeln zugeführt wird, ersparen.

Saftreinigung. Beim Düsensaturateur von O. Knauer Mattierzoll (D. R. P. Nr. 17 414) treten die Gase durch Stutzen *A* ig. 171) und Verbindungsrohr *B* ein, welches in eine Düse *C* mündet, er welcher noch mehrere Düsen befestigt sind. Das der Düse *C* unter ruck entströmende Saturationsgas saugt nun in Richtung der Pfeile e Flüssigkeit durch die Düsen an. Die so schon sehr innige Mischung ifft beim Austritt aus der letzten Düse auf einen Vertheilungskegel *D* d wird hier in Richtung der Pfeile abgelenkt. Hierdurch wird ein chmaliges Zerstäuben und Mischen hervorgerufen, und ist, wie praksche Versuche zeigten, die Wirkung des Apparats eine so intensive, ss die Saturation von Rübensäften in der Hälfte der Zeit als früher endigt wurde (vgl. J. 1881. 619).

Die Firma Pitrof, Havelka und Meesz[2]) in Karolinenthal rtigt eine rotirende Ausströmungsvorrichtung für Saturtionsgefässe, bestehend aus einem Röhrensystem *R* (Fig. 172), welches

Fig. 171. Fig. 172.



1) Journ. für Landwirthschaft 1882 S. 459.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S

nach dem Princip des Segner'schen Rades drehbar ist. Die durch ein Mittelrohr zugeführte Kohlensäure strömt durch die einseitig gelochten Röhren *I*, so dass sich die mit Rührern *d* versehene Vorrichtung in entgegengesetzter Richtung dreht. Versuche zeigten, dass die Saturation mit dieser Vorrichtung rascher vor sich geht als mit den früheren Einrichtungen.

Nach dem Scheidungs- und Saturationsverfahren von A. Siegert (D. R. P. Nr. 16 266 u. 20 597) wird der Rübenrohsaft vorerst mit der üblichen Menge Kalk geschieden, darauf mit demselben Gefäss durch Zusatz einer ferneren Menge ungelöschten Kalks nochmals erhitzt, dann sammt dem sich bildenden Schlamm durch Filterpressen gedrückt und nunmehr der klare Saft zur Saturation gebracht, welche Operation in zwei gesonderte Stationen zerfällt. In der ersten Saturation wird der Saft mit Kohlensäure behandelt, bis ein sichtbares Abfallen des Schaumes erfolgt. Der so saturirte Saft sammt dem Schlamme gelangt wieder in Filterpressen und aus denselben klar in die Pfannen der zweiten Saturation, wo durch Einleiten von Kohlensäure eine neue Menge Kalkschlamm abgesondert wird, welchen man wieder durch Filterpressen abscheidet. Bei Verarbeitung von nicht gesunden Rüben wird den Rübensäften zur Scheidung dreimal Kalk zugesetzt, und zwar zuerst 1 Proc. als Kalkmilch, nach dem Aufkochen 2 Proc. in derselben Pfanne und endlich ein viertes Proc. Kalk, welcher in dem geschiedenen Safte abgelöscht wird. — Jarkovsky[1]) hält das Verfahren für nicht empfehlenswerth. — Hulwa und Beneke[2]) haben gute Erfahrungen damit gemacht.

Nach E. A. Schott in Kreiensen (D. R. P. Nr. 17 882) wird der auf bekannte Weise gereinigte Saft zunächst auf seinen Gehalt an Kali untersucht. Reagirt derselbe alkalisch, so wird er mit Schwefelsäure oder Schwefligsäure neutralisirt. Dann wird so viel Gyps zugesetzt, dass auf 1 Gew.-Th. Kali 0,593 Th. Kalk, beide als Sulfate, im Safte kommen. Dann wird zur Abscheidung der Gummigallerte eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zugesetzt und das Gemisch einige Zeit nahe zum Kochen erhitzt, wodurch sich ein starker brauner Niederschlag und blätterige Krystalle von Kaliumcalciumsulfat abscheiden, zu deren Beseitigung der Saft durch Torfkohle filtrirt wird. Der so gereinigte Saft wird in bekannter Weise eingekocht, der von dem sich bildenden Schaume getrennte Saft in Krystallisationsgefässe abgelassen, in welchen sämmtlicher krystallisirbarer Zucker auskrystallisiren, somit in der Melasse fast gar kein Krystallzucker zurückbleiben soll. Da durch dieses Verfahren der Saft etwas dunkel wird, so ist es nach Schott am zweckmässigsten, auf bisherige Weise das erste Produkt zu gewinnen, und sodann erst vor der Gewinnung des zweiten oder dritten Produktes diesen Reinigungsprocess des Saftes vorzunehmen. In entsprechender Weise soll auch Melasse verarbeitet werden können. Sollte

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 280.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 521, 531.

lurch einen fehlerhaften zu grossen Zusatz von Gyps zum Safte nach ler Reinigung des Saftes eine zu grosse Menge Gyps in demselben verblieben sein, so muss so viel Kali, am besten in der Form von Potasche, zugesetzt werden, dass auf je 0,593 Gew.-Th. Kalk in dem zu beseitigenden Gyps 1 Gew.-Th. Kali kommt, wobei die von der Potasche aus dem Gypse niedergeschlagene Kalkmenge in Rechnung gelangt. Nach fernerer Angabe von Schott (D. R. P. Nr. 17 407) werden die Rübensäfte von Nichtzucker- und besonders Farbstoffen gereinigt durch Auslaugung der Schnitzel sofort nach dem Zerschneiden und vor der Saftgewinnung vermittels kalten Wassers. Die Gewinnung des Saftes geschieht durch andauerndes Kochen der so gereinigten Schnitzel in Wasser, bis letztere durchscheinend geworden und das Wasser fast eingekocht ist. Darauf werden Schnitzel und Saft auf ein Tuch, das auf einen Rahmen gespannt ist, geschüttet, und dieser wird auf ein passendes Gefäss mit kochendem Wasser gesetzt, so dass letzteres die Schnitzel noch bedeckt. Durch öfteres Wechseln des Gefässes mit heissem Wasser werden die Schnitzel nach und nach vollständig entzuckert. Die so erhaltenen Zuckerlösungen werden von der in ihnen enthaltenen Gummigallerte durch Zusatz von Kalk befreit, wodurch erstere ausgeschieden wird. Die Zuckerkalklösung wird durch Kohlensäure zersetzt und schliesslich mit schwefliger oder Schwefelsäure vollständig neutralisirt. Bei dem folgenden Einkochen scheiden sich dann Doppelsalze von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali aus. Durch Abfiltriren erhält man angeblich reine Zuckerlösung die leicht krystallisirt.

O. Licht in Magdeburg (D. R. P. Nr. 18 392) will dem Rübensafte vor der Behandlung mit Kalk und Kohlensäure Chlorbaryum zusetzen, welches mit den Melasse bildenden organisch sauren Alkalien Chloralkalien geben, somit auch die Bildung des kohlensauren Kaliums hindern soll. Da gleichzeitig ein Theil der organischen Säuren an Baryum gebunden ausfällt, so soll der Saft durch diese Behandlung wesentlich gebessert werden.

Nach G. Kottmann in Berlin (D. R. P. Nr. 18 778) wird zu dem Diffusions- oder Presssaft zunächst so viel Chlorcalcium gesetzt, dass die unlösliche Kalksalze bildenden Säuren niedergeschlagen werden. Darauf wird der Saft mit Kalk behandelt, saturirt und filtrirt. Der von den Schlammpressen kommende Saft wird mit der genügenden Menge Chlorstrontium versetzt, wodurch unter Bildung von Chloralkalien alle diejenigen Säuren abgeschieden werden, welche wohl mit Strontium, nicht aber mit Calcium unlösliche Verbindung bilden. Nach der Trennung vom Niederschlag gelangt der Saft wie üblich zu weiterer Verarbeitung. Nach einem ferneren Vorschlage wird zunächst mit Chlorcalcium und nach der Beseitigung des Kalkniederschlages mit Chlorstrontium geschieden, worauf nach abermaliger Filtration zuletzt die Behandlung mit Kalk und Saturation erfolgt. Diese Reihenfolge soll den Vortheil haben, dass vor der Anwendung des Kalkes nicht allein durch Chlorcalcium, sondern auch noch durch Chlorstrontium eine Reihe

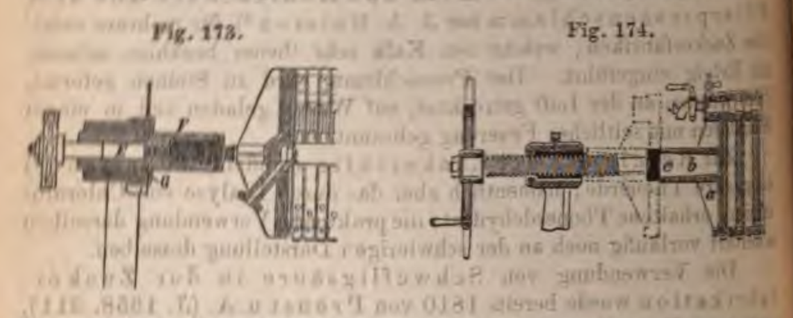
[illegible] zur Ausscheidung gelangen, auf welche der Kalk in Bezug auf [illegible] von ungünstigem Einfluss ist. — Das [illegible] vermag ferner in Syrupen, welche bei der Verarbeitung von mit Kalk geschiedenen Säften gewonnen werden, noch eine grosse Menge von Säuren aus ihrer Verbindung mit Alkalien niederzuschlagen und [illegible] eine Verbesserung der genannten Fabrikationsprodukte herbeizuführen.

J. Cimek[1]) macht Bemerkungen über die **Schlammpressstationen** in den Zuckerfabriken. — J. Suchomel[2]) bespricht die Leistungsfähigkeit der Cimek'schen **Schlammfilterpresse** günstig (J. 1881. [illegible]).

Die **Verschlussvorrichtung an Filterpressen** von *J. Fritsche in Magdeburg* (D. R. P. Nr. 17337) besteht in einer *Schraubenspindel E* (Fig. 173), deren Mutter *F* bei Schluss der Presse durch den rahmenförmigen, mit Handhebel verschiebbaren Riegel *G* gehalten und bei Entleerung der Presse nach Lösung der Schraubenspindel *E* und Zurückschiebung des Riegels *G* soweit aus dem Kopfstück herausgezogen wird, dass die Pressplatten auseinander geschoben werden können. — W. Klein in Oschersleben (D. R. P. Nr. 20208) beschreibt Vorrichtungen zum Oeffnen und Schliessen der **Pressfilter**[3]).

Bei der **Verschlussvorrichtung für Filterpressen** der *Braunschweig'schen* **Maschinenbauanstalt** (D. R. P. Nr. 18909) befindet sich, um beim Oeffnen der Presse die Druckschraube nicht erst ganz zurückschrauben zu müssen, an dem Holm *a* (Fig. 174) eine hohlcylinderartige Verlängerung *b*, welche nach geringem Lösen

Fig. 173. Fig. 174.
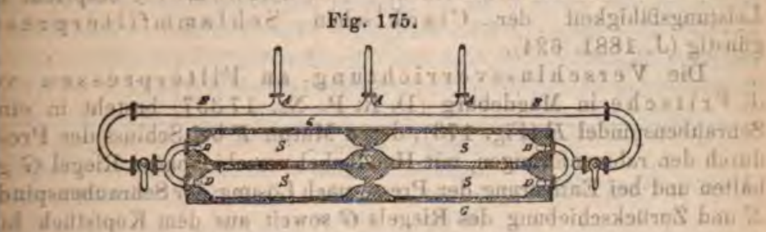


der Schraube und Zurückschlagen der um einen Bolzen drehbaren Druckplatte *c* ein Zurückschieben des Holmes gestattet. — Dieselbe empfiehlt ferner (*D. R. P. Nr. 17281) in einem in einer Filterpresse vereinigten System von horizontal oder vertical gestellten Kammern oder Rahmen mit je einer oder mehreren Filterflächen die seitliche oder centrale Einführung der zu filtrirenden Flüssigkeit, und zwar in einer Ent-

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 140.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 265.
3) Dingl. polyt. Journ. 247 S. *72.

rnung von den Filterflächen von mindestens der Dicke der zu erzielen-n Kuchen. — Bei der Filterpresse von J. Kroog in Halle (*D. P. Nr. 16 531) wird die aus Ventilen entweichende Luft durch ummischläuche in einen besonderen Luftsammler geleitet.

Der Filtrirapparat für Zuckersäfte von O. Puvrez in uze, Frankreich (D. R. P. Nr. 17 066), besteht aus dem mit Draht-webe *e* (Fig. 175) versehenen Behälter *G* mit durchlochtem Boden, f welchem Filtrirsäcke *S* aus besonderem Gewebe gelagert sind. In

Fig. 175.



ese Filtrirsäcke wird der Saft durch Röhren *ABD* eingeführt. Das ltrat fliesst durch den durchlochten Boden ununterbrochen ab. — . Pellet[1]) meint, dass man bei Anwendung dieser Filtersäcke die iltration über Knochenkohle völlig ersparen könne. — Hulwa[2]) bt das Filter, — Drenkmann empfiehlt dasselbe nicht für das ge-öhnliche Scheideverfahren, wohl aber bei der Arbeit mit Schwefligsäure gl. J. 1881. 624).

Die Gewinnung von Kalk und Kohlensäure aus dem ilterpressenschlamm hat J. A. Buisson[3]) für mehrere russi-he Zuckerfabriken, welche den Kalk sehr theuer bezahlen müssen, it Erfolg eingeführt. Der Pressschlamm wird zu Steinen geformt, iese werden an der Luft getrocknet, auf Wagen geladen und in einem analofen mit seitlicher Feuerung gebrannt.

Zur Reinigung der Zuckersäfte empfiehlt Jünemann[4]) ssigsaure Thonerde, namentlich aber das durch Dialyse von Chloralu-inium erhaltene Thonerdehydrat; die praktische Verwendung derselben heitert vorläufig noch an der schwierigen Darstellung desselben.

Die Verwendung von Schwefligsäure in der Zucker-abrikation wurde bereits 1810 von Proust u. A. (J. 1858. 311), päter von Reynoso (J. 1863. 447) u. A. (J. 1864. 397; 1870. 389) mpfohlen. In neuerer Zeit wird dieselbe wieder in Verbindung mit der iesfiltration verwendet und ist im Allgemeinen festgestellt, dass der chwerpunkt dieses Verfahrens in möglichst gleichmässiger 1. und . Saturation und einer 3. Saturation mit Schwefligsäure liegt, das nach-lgende Kiesfilter dann aber auch wohl durch jedes andere rein mecha-

1) Sucrer. indig. 19 S. 313; Journ. de fabr. de sucre 23 Nr. 14.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 516 u. 923.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. *604.
4) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 578 und 948.

nisch wirkende Filter ersetzt werden kann (vergl. J. 1880. 575. 589; 1881. 638). Nach R. Reinecke und R. Stutzer[1]) wurde in der Zuckerfabrik Gandersheim der durch Diffusion gewonnene, bis 68° angewärmte Saft mit 1,8 Proc. Kalkmilch versetzt, zu 0,14 bis 0,18 Kalkalkalität mit Kohlensäure saturirt und mittels Dampfdruck durch Filterpressen gedrückt. Der klare Saft wurde abermals mit Kalkmilch versetzt, auf 0,08 bis 0,10 herunter saturirt, kräftig aufgekocht und wie zuvor behandelt. In den von den Schlammpressen der 2. Saturation laufenden Saft wurde 6 bis 10 Minuten lang Schwefligsäure geleitet und der Saft dann über mit Kies beschickte Filter geschickt. Die Wirkung der Schwefligsäure ergibt sich aus folgenden Analysen des Saftes von der 2. Saturation (I) und nach der 3. Saturation mit Schwefligsäure (II):

Analyse	Wasser	Zucker	Salze Kohlensäure haltig	Organischer Nichtzucker	Alkalinität	Farbe für 100 Zucker	Schwefelsäure
I	91,50	7,63	0,36	0,51	0,0838	28,4	0,04363
II	91,47	7,83	0,39	0,30	0,0635	25,0	0,0635
I	91,73	7,54	0,31	0,42	0,0809	29,0	0,0446
II	91,74	7,56	0,32	0,38	0,0635	27,2	0,0566
I	91,80	7,60	0,32	0,28	0,0809	29,0	0,0343
II	91,69	7,68	0,36	0,27	0,0635	28,4	0,0549
Dicksaft I	55,19	41,0	2,37	1,44	0,2514	31,3	0,1853
Dicksaft II	53,97	41,7	2,44	1,89	0,2601	32,3	0,2324

Die nach diesem Verfahren erhaltenen hellbraunen Füllmassen ergaben im Durchschnitt 67,8 Proc. erstes Produkt und liessen sich gut schleudern. Von der 4. bis 16. Betriebswoche wurde von jedem Sud eine Probe der Füllmasse genommen, am Schluss der Woche gemischt und untersucht:

Woche	Zucker	Salze	Wasser	Organischer Nichtzucker
4.	84,7	4,17	4,19	6,94
5.	83,3	4,05	6,82	5,83
6.	82,2	4,32	8,30	5,18
7.	82,8	4,23	8,00	4,97
8.	83,8	4,05	7,20	4,95
9.	83,0	4,59	7,60	4,81
10.	84,2	3,87	7,40	4,53
11.	84,2	4,23	7,32	4,25
12.	83,0	4,23	9,14	3,63
13.	82,3	4,14	8,00	5,56
14.	82,7	4,05	8,72	4,53
15.	82,2	3,78	9,20	4,82
16.	82,0	4,41	7,50	6,09

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 81 und 165.

ohzucker 1. Produkt enthielt 95,0 Proc. Zucker, 1,8 Proc. Wasser, c. Salze und 1,6 Proc. organischen Nichtzucker. Das 2. Produkt von demselben erhaltene Melasse bestanden aus:

	2. Produkt	Melasse
Zucker	88,9	55,74
Wasser	3,4	19,65
Salze	3,8	10,80
Organischer Nichtzucker	3,9	13,81
	100,00	100,00

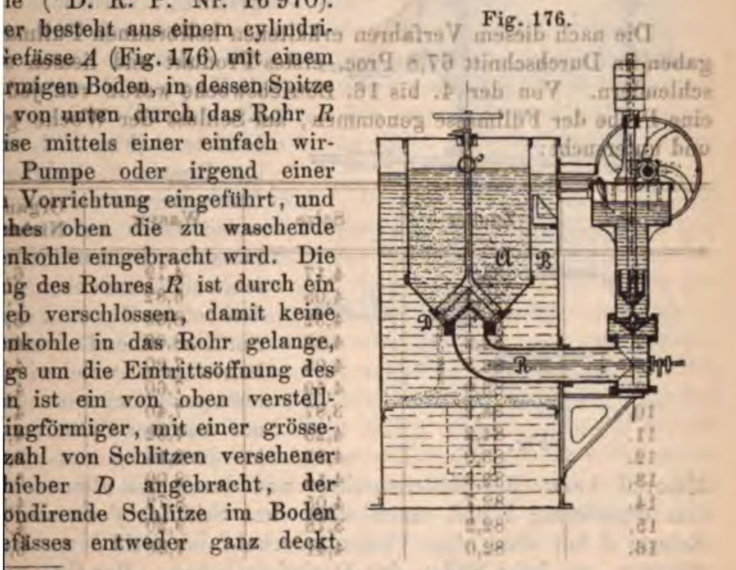
ze enthielten 14,84 und 9,46 Proc. Schwefelsäure, die Melasse 0,61 Proc. Invertzucker. — Drenckmann hebt hervor, dass ar gute Säfte auch mit Anwendung von Schwefligsäure verarbeiten für schwierigere Säfte aber das alte Verfahren vorzuziehen ist. ahe berichtet von ungünstigen Resultaten mit diesem Verfahren, t daher, dass ehe die letzten Fabrikanten aufhören, mit Knochen- u arbeiten, diejenigen, welche sie weggeworfen hatten, sie längst angeschafft haben werden. — Jarkovsky[1]) spricht ebenfalls günstig über die Verwendung der Schwefligsäure in Verbindung sfiltration.

Schiller[2]) empfiehlt sowohl Dicksäfte wie Dünnsäfte zu os- en.

nochenkohle. Apparate zum Waschen der Knochen- beschreiben E. Skoda in Pilsen (*D. R. P. Nr. 16 054) —, rhardt in Quedlinburg (*D. R. P. Nr. 17 106) und V. Lwowski le (*D. R. P. Nr. 16 970).

er besteht aus einem cylindri- efässe A (Fig. 176) mit einem rmigen Boden, in dessen Spitze von unten durch das Rohr R ise mittels einer einfach wir- Pumpe oder irgend einer Vorrichtung eingeführt, und hes oben die zu waschende nkohle eingebracht wird. Die ng des Rohres R ist durch ein eb verschlossen, damit keine nkohle in das Rohr gelange, gs um die Eintrittsöffnung des n ist ein von oben verstell- ingförmiger, mit einer grösse- zahl von Schlitzen versehener hieber D angebracht, der ondirende Schlitze im Boden fässes entweder ganz deckt

Fig. 176.



[1] Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 392.
[2] Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 311.

oder mehr oder weniger offen lässt. Das Gefäss *A* steht in einem zweiten Gefäss *B*. Das durch Rohr *R* unten eingeführte Wasser stösst gegen die in das Gefäss *A* gebrachte Knochenkohle, wäscht letztere nach dem Princip des Gegenstromes und tritt durch den Stutzen *s* ins Freie, wobei es die staubförmigen Knochenkohlentheilchen, die sonst durch besondere Siebe abgeschieden werden mussten, mit fortreisst. Bei diesem Vorgange wird der Drehschieber *D* so weit geöffnet gehalten, dass in dem Maasse, als oben schmutzige Kohle zugeführt wird, unten die reine Kohle während des Eintritts des Wassers in das Gefäss *A* durch den Stoss des Wassers befördert und während des Steigens des Pumpenkolbens durch ihr eigenes Uebergewicht in das Gefäss *B* herabfällt. Hier gelangt die Kohle auf einer schiefen Siebebene zu den wasserdurchlassenden Bechern eines Elevators, um von demselben zu weiterer Verwendung fortgeführt zu werden.

Fig. 177.

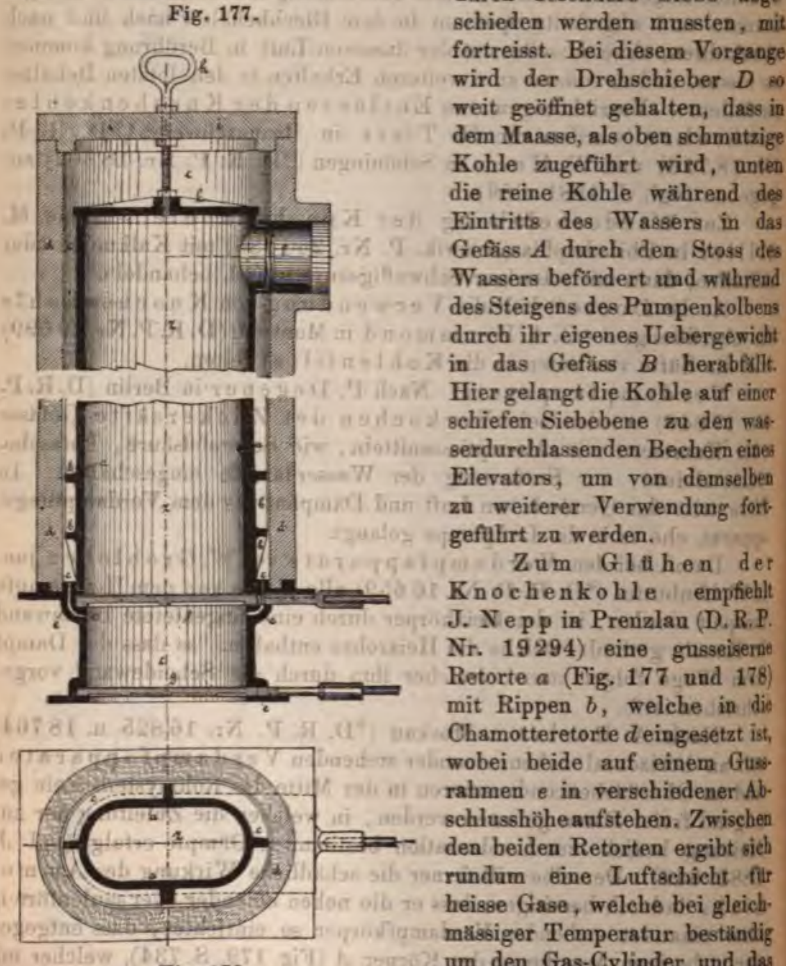


Fig. 178.

Zum Glühen der Knochenkohle empfiehlt J. Nepp in Prenzlau (D. R. P. Nr. 19294) eine gusseiserne Retorte *a* (Fig. 177 und 178) mit Rippen *b*, welche in die Chamotteretorte *d* eingesetzt ist, wobei beide auf einem Gussrahmen *e* in verschiedener Abschlusshöhe aufstehen. Zwischen den beiden Retorten ergibt sich rundum eine Luftschicht für heisse Gase, welche bei gleichmässiger Temperatur beständig um den Gas-Cylinder und das in demselben zu brennende Material bezw. das Knochenschrot und durch den Raum oben über dem Gussdeckel *k* und unten über dem Schieber *f* circuliren. Die Retorte *d* hat oben einen Chamottedeckel *i* mit Griff *h* zur Hebelvor-[illegible], um beim Füllen den Deckel zu heben. Der Gusscylinder *a* [illegible]nung *l* zum Abführen der Knochengase hat den Zweck, die-

lben zur Ammoniakgewinnung oder zur Mitbrennung des Schrotes lbst in den Ofen an einer demselben nicht nachtheilig werdenden Stelle nzuleiten. In dem Gussrahmen *e* liegt ein Gasschieber *g*, welcher die ussretorte von einem Blechbehälter abschliesst, welcher durch einen chieber von einem dem Inhalt nach gleich grossen, tiefer angebrachten ehälter abgeschlossen ist. Diese Einrichtung hat den Zweck, das geannte und abgefüllte Spodium in dem Blechbehälter nach und nach ozukühlen, ohne dasselbe mit der äusseren Luft in Berührung kommen ı lassen, und es sodann zum weiteren Erkalten in den letzten Behälter ı füllen. — Vorrichtungen zum Entleeren der Knochenkohle-lührohre wurden von H. Tietz in Braunschweig (*D. R. P. r. 18 716) und W. Huch in Schöningen (*D. R. P. Nr. 18 302) angegeben (vgl. J. 1881. 626).

Zur Wiederbelebung der Knochenkohle will sie M. iller in Philadelphia (Amerik. P. Nr. 260 486) mit Kalkmilch oder lkalien, dann mit wässriger Schwefligsäure u. dgl. behandeln.

A. le Docte[1]) hält die Verwendung von Knochenkohle r überflüssig. — G. A. Drummond in Montreal (D. R. P. Nr. 19 699) ill die Säfte von unten in die Kohlenfilter leiten.

Verdampfapparate. Nach P. Degener in Berlin (D. R. P. r. 17 846) werden beim Verkochen der Zuckersäfte Gefässe ler Kammern mit Absorptionsmitteln, wie Schwefelsäure, Potasche, hlorcalcium, zur Entfernung der Wasserdämpfe eingeschaltet. In ese tritt das Gemisch von Luft und Dämpfen aus dem Verdampfungsparat, ehe es in die Luftpumpe gelangt.

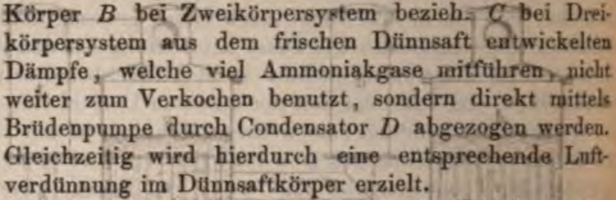
Damit bei dem Verdampfapparate von W. Grobleben jun. Wolfenbüttel (*D. R. P. Nr. 16 659) alle Rohre von dem Heizdampfe nspült werden, ist der Heizkörper durch eine eingenietete Blechwand ı Kanäle getheilt, welche die Heizrohre enthalten, so dass der Dampf em Wege folgen muss, welcher ihm durch die Scheidewand vorgehrieben ist[2]).

Nach A. Herbst in Moskau (*D. R. P. Nr. 16 825 u. 18 764) ıll an horizontal neben einander stehenden Verdampfapparaten ıd an Oberflächencondensatoren in der Mitte des Rohrsystemes ein gegend freier Raum gelassen werden, in welchen die Zuleitung der zur leizung bezieh. zur Condensation bestimmten Dämpfe erfolgt (vgl. J. 881. 642). Derselbe will ferner die schädliche Wirkung des Ammoiaks dadurch beseitigen, dass er die neben einander oder säulenförmig ber einander stehenden Verdampfkörper so einrichtet, dass entgegen er bisherigen Anordnung der Körper *A* (Fig. 179, S. 734), welcher mit laschinenabdampf bezieh. direkten Kesseldämpfen geheizt wird, als der genannte erste Körper als Dicksaftkörper dient, während *C* bei einem reikörpersystem, *B* bei einem Zweikörpersystem mit dem zur Ver-

1) Revue des Industr. 6 S. 540.
2) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 247 S. 161.

kochung kommenden Scheidesaft gefüllt wird. Die an dem concentrirten Saft des Dicksaftkörpers *A* bezieh. *B* entwickelten Dämpfe, welche wesentlich geringere Mengen Ammoniakgase mit sich führen, werden zum Heizen der Dünnsaftkörper *B* bezieh. *C* benutzt, wogegen die im Körper *B* bei Zweikörpersystem bezieh. *C* bei Dreikörpersystem aus dem frischen Dünnsaft entwickelten Dämpfe, welche viel Ammoniakgase mitführen, nicht weiter zum Verkochen benutzt, sondern direkt mittels Brüdenpumpe durch Condensator *D* abgezogen werden. Gleichzeitig wird hierdurch eine entsprechende Luftverdünnung im Dünnsaftkörper erzielt.

Fig. 179.



Coqui und Greiner in Berlin (*D. R. P. Nr. 17 140) verwenden statt der gebräuchlichen Schlangenrohre für Vacuumkochapparate **Heizkörper in Form von abgestumpften Kegeln.** Dieselben sind aus Stahl- oder Eisenblechen hergestellt, welche durch Ringe und Stehbolzen in gehöriger Entfernung gehalten werden. Jeder Körper erhält seinen Heizdampf aus dem Dampfrohre durch ein besonderes Ventil, wie auch der untere, den Boden bildende Theil durch ein Ventil. Das Condensationswasser wird aus jedem Körper durch ein selbstthätiges Rückschlagventil abgeleitet und vereinigt sich in einem Knierohre. Die Heizkörper unter sich sind abgestützt und ruhen auf dem Boden des Gefässes.

Nach A. Kux in Berlin (D. R. P. Nr. 17150) besitzen die bisherigen, aus mehreren Einzelkörpern bestehenden Verdampfapparate Mängel, welche ihre Anwendung namentlich für das Verdampfen schlecht kochender Zuckersäfte dadurch beeinträchtigen, dass die Verdampfung nicht beliebig geleitet und beeinflusst werden kann, d. h. um sich eines in der Zuckerfabrikation gebräuchlichen Ausdruckes zu bedienen, dass die Apparate nicht beliebig „à double“, „triple“ und „multiple effet“ betrieben werden können. Um dies zu erreichen, sind die einzelnen Verdampfkörper *A* bis *F* (Fig. 180 und 181) mit den entsprechenden Heizkörpern *1* bis *6* säulenförmig angeordnet. Die Verdampfkörper *A* bis *E* sind mit Saftfänger *a* bis *e* versehen, während *F* keinen besonderen Saftfänger hat, vielmehr der Condensator *F* gleichzeitig diesem Zwecke dient. Die Verdampfkörper sowie deren Saftfänger und Heizkörper sind durch entsprechende Rohrleitungen verbunden und ist die Anordnung der Apparate und der Ventile derart getroffen, dass man in oben genannter Weise mit dem Apparat arbeiten kann. Der Verdampfkörper *A* ist durch den Saftfänger *a* und das Rohr a_1 mit dem Heizkörper 2 des Körpers *B* verbunden. Die Dämpfe aus dem Körper *B* ·gen in den Saftfänger *b* und gelangen von hier in das Rohr b_1, welches den Zweigrohren *h* und *i* versehen ist. Das Rohr *h* führt zu den

izkörpern *3* und *4* und enthält eingeschaltet das Durchgangsventil v_3.
s Rohr *i* führt zu den Heizkörpern *6* und *5* und enthält eingeschaltet

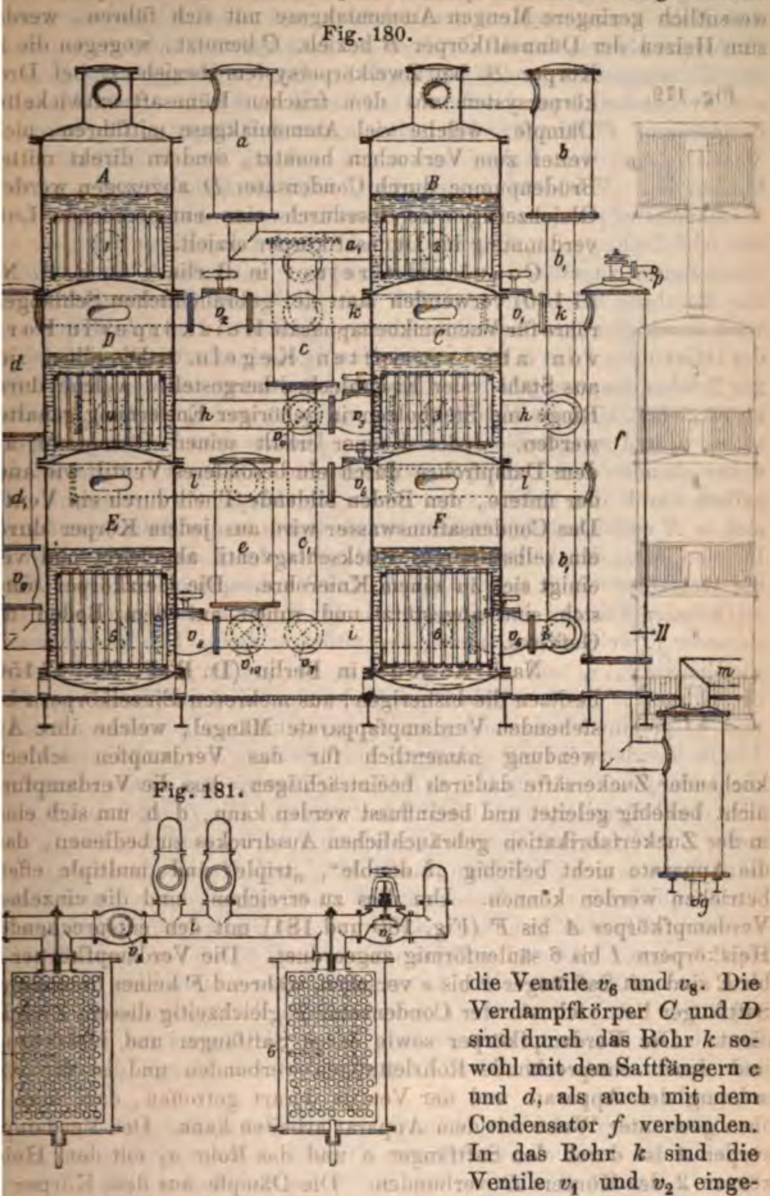


Fig. 180.

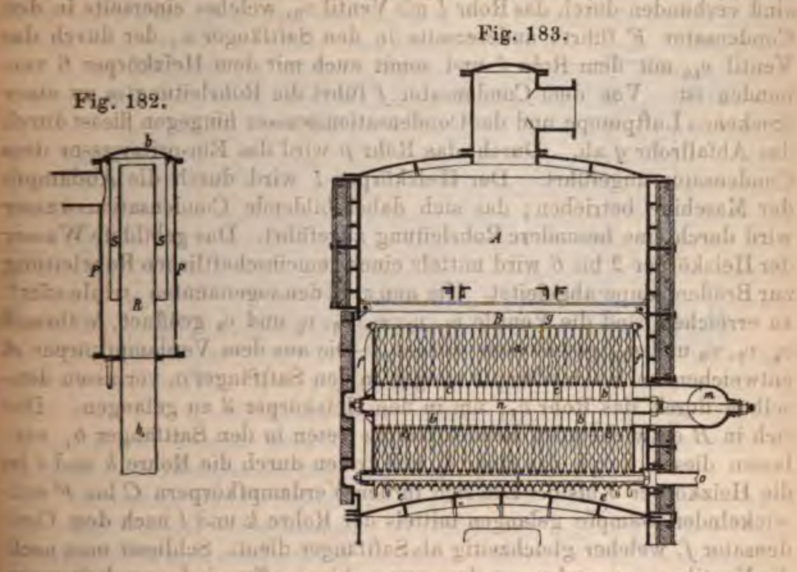
Fig. 181.

die Ventile v_6 und v_8. Die Verdampfkörper *C* und *D* sind durch das Rohr *k* sowohl mit den Saftfängern c und d_1 als auch mit dem Condensator *f* verbunden. In das Rohr *k* sind die Ventile v_1 und v_2 eingeschaltet. Aus dem Saftfänger *d* steigen die Dämpfe in das Rohr d_1 der, welches durch das Ventil v_9 mit dem Rohr *i* und somit auch mit

den Körpern *5* und *6* in Verbindung gesetzt ist. Die Dämpfe aus dem Saftfänger *c* steigen nieder in das Rohr *c*, welches durch Ventil v_4 mit dem Rohr *h*, also auch mit den Heizkörpern *3* und *4* in Verbindung steht. Ferner ist Rohr c_1 durch Ventil v_7 mit dem Rohre *i* und somit auch mit den Heizkörpern *5* und *6* verbunden. Die Verdampfkörper *E* und *F* sind verbunden durch das Rohr *l* mit Ventil v_5, welches einerseits in den Condensator *F* führt, andererseits in den Saftfänger *e*, der durch das Ventil v_{10} mit dem Rohr *i* und somit auch mit dem Heizkörper *6* verbunden ist. Von dem Condensator *f* führt die Rohrleitung *m* zu einer trockenen Luftpumpe und das Condensationswasser hingegen fliesst durch das Abfallrohr *g* ab. Durch das Rohr *p* wird das Einspritzwasser dem Condensator zugeführt. Der Heizkörper *1* wird durch die Abdämpfe der Maschine betrieben; das sich dabei bildende Condensationswasser wird durch eine besondere Rohrleitung abgeführt. Das gebildete Wasser der Heizkörper *2* bis *6* wird mittels einer gemeinschaftlichen Rohrleitung zur Brüdenpumpe abgeleitet. Um nun z. B. den sogenannten „triple effet" zu erreichen, sind die Ventile v_1, v_2, v_3, v_5, v_6 und v_8 geöffnet, während v_4, v_7, v_9 und v_{10} geschlossen werden. Die aus dem Verdampfkörper *A* entweichenden Brüdendämpfe steigen in den Saftfänger *a*, verlassen denselben durch das Rohr a_1, um in den Heizkörper *2* zu gelangen. Die sich in *B* entwickelnden Brüdendämpfe treten in den Saftfänger *b*, verlassen diesen durch das Rohr b_1 und treten durch die Rohre *h* und *i* in die Heizkörper *3* bis *6*. Die sich in den Verdampfkörpern *C* bis *F* entwickelnden Dämpfe gelangen mittels der Rohre *k* und *l* nach dem Condensator *f*, welcher gleichzeitig als Saftfänger dient. Schliesst man noch die Ventile v_5, v_6 und v_8, so dass nur v_1 bis v_3 offen sind, so arbeiten nur die Körper *A* bis *D*. Beim „quintuple effet" sind die Ventile v_4, v_5, v_8 und v_9 geöffnet, während v_1, v_2, v_3, v_6, v_7 und v_{10} geschlossen werden. Die Brüdendämpfe aus *A* gelangen durch Saftfänger *a* nach Heizkörper *2*, die Dämpfe aus *B* durch *b* nach *3*, die Dämpfe von *C* nach *c* und von hier durch Ventil v_4 nach *h* und somit nach *4*. Die Dämpfe aus *D* gehen nach *d* und von hier durch d_1 gleichzeitig nach *5* und *6*. Die Brüdendämpfe aus *E* und *F* gelangen durch Rohr *l* nach dem Condensator *f*. Der Verdampfkörper selbst besteht aus einem aus gusseisernen, durch Rippen verstärkten Platten gebildeten Kasten, dessen Boden und Deckel gewölbt sind, so dass der Deckel des einen Körpers als Boden des darüber stehenden dient. Der von allen Seiten geschlossene viereckige Heizkörper (vgl. Fig. 181) wird von einem senkrechten Rohrsystem so durchzogen, dass der im Kasten befindliche Saft sich frei bewegen kann, während der aus einem vorhergehenden Körper eintretende Dampf dieselben von aussen bestreicht.

Der Saftfänger *b* besteht aus einem stehenden Cylinder *P* (Fig. 182), in welchen ein zweiter concentrischer Cylinder *R* eingeschoben ist, dessen untere Flansche gleichzeitig den Boden des Saftfängers bildet. In dem Zwischenraum zwischen *P* und *R* hängt ein dritter am Deckel befestigter Cylinder *S* herab, welcher nicht bis auf den Boden reicht, so dass der

aus dem Körper B austretende Dampf im Saftfänger zwischen Cylinder P und S niedersteigt, dann zwischen S und R nach oben geht, um schliesslich in R niedergehend, den Saftfänger zu verlassen. — Nach dem Zusatzpatent *Nr. 19 649 wird der Heizkörper B (Fig. 183) gebildet durch Aneinanderreihen einzelner Heizelemente a aus je zwei mit Buckeln


Fig. 182. Fig. 183.

versehenen Platten, welche am Rande zusammengenietet sind. In der Mitte der Platten sind kreisförmige Oeffnungen b angebracht; hier werden Metallringe c zwischen die Platten gelegt, welche am Umfange mit Oeffnungen versehen sind. Der untere Theil der Heizelemente ist in derselben Weise mit Zwischenlagen versehen, welche am Umfange ebenfalls Oeffnungen enthalten, wodurch in den Heizelementen die Oeffnungen e entstehen. Das System wird durch die Gussplatten f abgeschlossen und durch die Anker g am Umfange, in der Mitte durch den Bolzen n und unten durch den Bolzen i zusammengehalten. In dem so gebildeten Heizkörper tritt durch das Rohr m Dampf ein, von dem rohrartigen Raume aus durch die Oeffnungen von c in die einzelnen Heizelemente, vertheilt sich hier und gibt seine Wärme an den die Heizelemente umspülenden Saft ab, während das Condensationswasser durch die Oeffnungen e in den unteren rohrartigen Raum tritt, sich hier sammelt und durch das Rohr o abgeleitet wird.

Der Verdampfapparat von F. Wellner und H. Jelinek[1]) (Fig. 184 u. 185) ist mit Vacuummeter a, Thermometer b, Schauglas c, Mannloch mit Lichtloch, Saftstandglas e, Safteinlassventil g, Saftablasshahn i, Dampfventil h und Schmutzwasserabzugshahn k versehen. Die

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 226.

Schlangengänge der 20 Millim. weiten Heizrohre *r* haben eine solche Länge, dass der durch Ventil *l* eintretende Retourdampf oder der bei *m* eintretende direkte Dampf ganz condensirt wird. Die Summe der Querschnitte sämmtlicher Heizrohre soll nie den Querschnitt des Heizdampf-Zuleitungsrohres überschreiten. Die Wände des Steigraumes sind senkrecht und endigen erst in gewisser Höhe allmählich in einen Halbkreis. Der untere Boden ist flach, der Flüssigkeitsspiegel sehr gross. Die Brüdenabzüge zu den Hodek'schen Apparaten haben überall sehr weite Querschnitte und die Höhe der kochenden Flüssigkeit verhält sich zur Höhe des Steigraumes wie 1 : 5, daher ein Ueberkochen nahezu unmöglich ist. Das Sieden ist ein sehr ruhiges. Der Umlauf des Saftes ist ein äusserst heftiger, weil die ganze Masse ununterbrochen kocht, was bei Apparaten mit hoher Saftsäule nicht der Fall ist. Das Ventil *n* dient für den abgehenden Dampf noch als Retourdampfsammler, *o* für abgehendes Condensationswasser. — Augenblicklich sollen 74 dieser Apparate in etwa 40 österreichischen Fabriken im Betriebe sein.

Fig. 184.

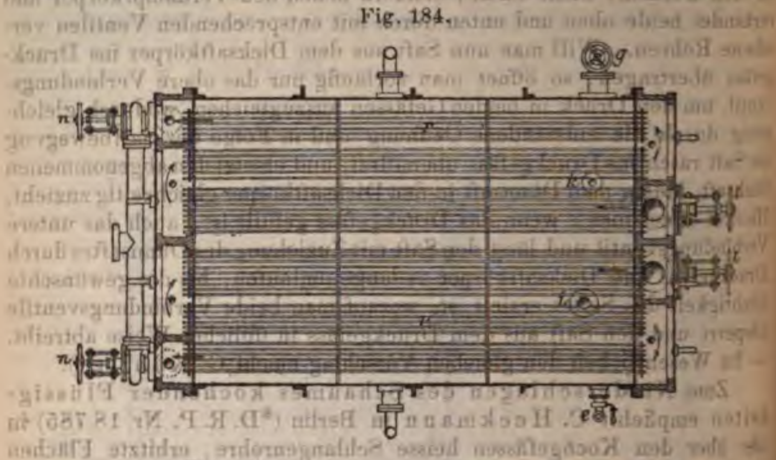
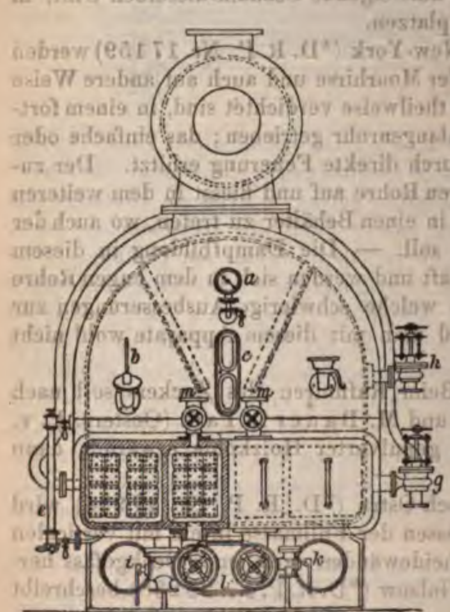


Fig. 185.



Um das nachtheilige Entleeren des Verdampfers während des Kochens zu beseitigen und ein ununterbrochenes Kochen zu erzielen, stellt Janda-Zednik [1]) das Druckgefäss (Montejus) für den Dicksaft nicht unter, sondern neben den Verdampfkörper und verbindet beide oben und unten durch mit entsprechenden Ventilen versehene Röhren. Will man nun Saft aus dem Dicksaftkörper ins Druckgefäss übertragen, so öffnet man vorläufig nur das obere Verbindungsventil, um den Druck in beiden Gefässen auszugleichen, wodurch gleichzeitig durch die entstandene Oeffnung und in Folge der Saftbewegung der Saft rasch ins Druckgefäss überstürzt, und ersetzt den abgenommenen Dicksaft, indem man Dünnsaft in den Dicksaftkörper gleichzeitig zuzieht. Hierauf öffnet man, wenn das Druckgefäss gefüllt ist, auch das untere Verbindungsventil und lässt den Saft mit Zuziehung des Dünnsaftes durch Druckgefäss und Dicksaftkörper so lange umlaufen, bis die gewünschte Dichtigkeit des Saftes erzielt ist, worauf man beide Verbindungsventile absperrt und den Saft aus dem Druckgefäss in üblicher Weise abtreibt. — Im Wesentlichen den gleichen Vorschlag macht G. Kählig [2]).

Zum Niederschlagen des Schaumes kochender Flüssigkeiten empfiehlt C. Heckmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 18 785) in oder über den Kochgefässen heisse Schlangenrohre, erhitzte Flächen o. dgl. so anzubringen, dass der aufsteigende Schaum dieselben trifft, in Folge dessen die Schaumblasen platzen.

Nach J. A. Morrell in New-York (*D. R. P. Nr. 17 159) werden die aus Zuckerrohr, Sorghum oder Moorhirse und auch auf andere Weise erhaltenen Säfte, welche vorher theilweise verdichtet sind, in einem fortlaufenden Strome durch ein Schlangenrohr getrieben; das einfache oder doppelte Schlangenrohr wird durch direkte Feuerung erhitzt. Der zufliessende Saft steigt in dem engen Rohre auf und fliesst in dem weiteren Rohre herunter, um schliesslich in einen Behälter zu treten, wo auch der entwickelte Dampf entweichen soll. — Die Dampfbildung in diesem Apparate ist jedenfalls mangelhaft und werden sich in dem engen Rohre voraussichtlich Ansätze bilden, welche schwierige Ausbesserungen zur Folge haben. Helle Säfte wird man mit diesem Apparate wohl nicht erzielen können.

Zuckerraffinerie. Beim Raffiniren des Zuckers soll nach B. H. Remmers in Glasgow und M. Bauer in Paris (Oesterr. P. v. 5. Nov. 1881) die Lösung mit gepulverter Holzkohle erwärmt, dann filtrirt werden.

Nach L. May in Ungarisch-Ostra (*D. R. P. Nr. 17 936) wird Würfelzucker durch Eingiessen der Füllmasse in ein mit verticalen und horizontalen siebartigen Scheidewänden versehenes Deckgefäss hergestellt. — R. Tschepke in Golzow (*D. R. P. Nr. 20 238) beschreibt

1) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. *856.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 7 S. *1; Dingl. polyt. Journ. 247 S. *254.

eine Form zum gleichzeitigen Giessen einer grösseren Anzahl segmentförmiger Blöcke aus Zuckerfüllmasse, bestehend aus einem äusseren Kasten, in welchem die eigentliche Form durch Zusammensetzung der Seitentheile, der Kopftheile und der Scheidewände gebildet und durch Einstecken von Keilen zusammengefügt wird.

F. Demmin in Berlin (D. R. P. Nr. 18310) beschreibt Apparate zum Decken des Zuckers. Bei offenem Lufthahn p (Fig. 186) wird durch Stellung des Hahnes q das Batterierohr A mit dem Klärselrohr t verbunden, das Rohr A mit Deckklärsel gefüllt, während die Luft

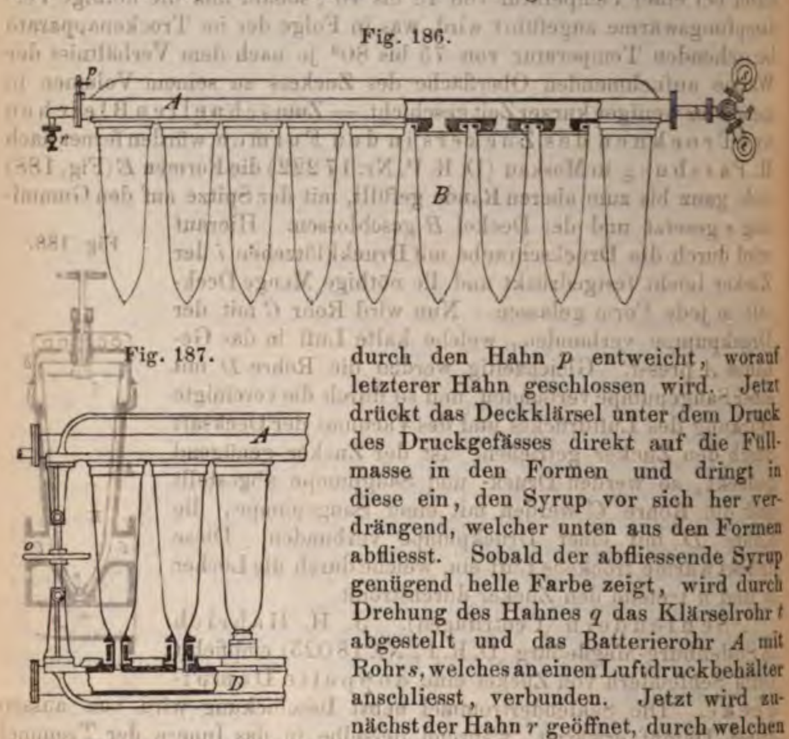


Fig. 186.

Fig. 187.

durch den Hahn p entweicht, worauf letzterer Hahn geschlossen wird. Jetzt drückt das Deckklärsel unter dem Druck des Druckgefässes direkt auf die Füllmasse in den Formen und dringt in diese ein, den Syrup vor sich her verdrängend, welcher unten aus den Formen abfliesst. Sobald der abfliessende Syrup genügend helle Farbe zeigt, wird durch Drehung des Hahnes q das Klärselrohr t abgestellt und das Batterierohr A mit Rohr s, welches an einen Luftdruckbehälter anschliesst, verbunden. Jetzt wird zunächst der Hahn r geöffnet, durch welchen das im Batterierohr A befindliche Deckklärsel in ein Sammelrohr ausgedrückt wird, darauf Hahn r wieder geschlossen und nun so lange unter Luftdruck gearbeitet, bis aus den Formen unten Flüssigkeit nicht mehr abtropft. Hierauf wird auch Hahn q geschlossen, und die fertig ausgedeckten Brode gelangen nun entweder auf einen Nutschapparat oder direkt zum Trocknen. Wenn während der Deckarbeit bezieh. gegen Ende derselben gleichzeitig das Abnutschen der Zuckerbrode erfolgen soll, erhält die Batterie die Anordnung Fig. 187. Hier ist von unten an die Formen das Nutschrohr D mittels Schrauben o angeschlossen und steht andererseits durch einen Schlauch mit dem Nutschpumpenrohre in Verbindung. — Einen entsprechenden Apparat zum Schnell-

ecken und Schnelltrocknen der raffinirten Zucker construirten
. Leurson und L. Lots[1]).

Nach dem Trockenverfahren für Brodzucker von U. smarch und E. Passburg[2]) wird der feuchte Zucker in einen heretisch verschliessbaren Raum, in welchen eine Temperatur von 75 bis 0° als die zweckmässigste erachtet worden ist, gebracht; mit Hülfe iner Luftpumpe wird in diesem Raum ein partielles Vacuum von etwa 80 bis 700 Millim. Quecksilberhöhe erzeugt und unterhalten. Bei inem solchen Vacuum verdampft das Wasser des Zuckers schnell und chon bei einer Temperatur von 48 bis 40°, sobald ihm die nöthige Verlampfungswärme zugeführt wird, was in Folge der im Trockenapparate errschenden Temperatur von 75 bis 80° je nach dem Verhältniss der Wärme aufnehmenden Oberfläche des Zuckers zu seinem Volumen in mehr oder weniger kurzer Zeit geschieht. — Zum schnellen Bleichen und Trocknen des Zuckers in den Formen würden ferner nach H. Passburg in Moskau (D. R. P. Nr. 17 222) die Formen E (Fig. 188) nicht ganz bis zum oberen Rande gefüllt, mit der Spitze auf den Gummiring s gesetzt und der Deckel B geschlossen. Hierauf wird durch die Druckschraube mit Druckklötzchen i der Zucker leicht festgedrückt und die nöthige Menge Decksaft in jede Form gelassen. Nun wird Rohr C mit der Druckpumpe verbunden, welche kalte Luft in das Gehäuse A presst. Gleichzeitig werden die Rohre D mit einer Saugepumpe verbunden, und so durch die vereinigte Wirkung des Luftdruckes und des Vacuums der Decksaft durch den Zucker getrieben. Ist der Zucker genügend gedeckt, so werden Druck- und Saugpumpe abgestellt und die Rohre C werden mit einer Saugepumpe, die Rohre D mit einer Druckpumpe verbunden. Diese drückt warme trockene Luft ein, welche durch die Löcher m und n tretend den Zucker durchströmt.

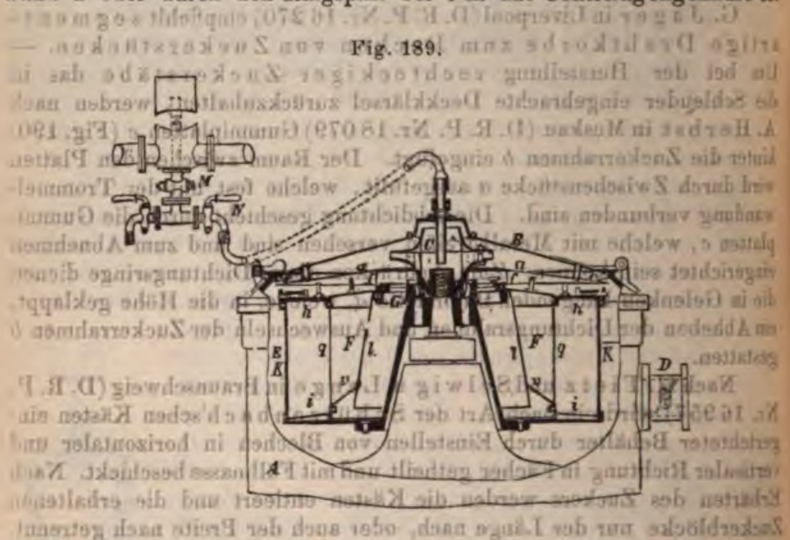
Fig. 188.

Schleudern (Centrifugen). J. H. Habrich in Sudenburg-Magdeburg (D. R. P. Nr. 18 025) empfiehlt beim Schleudern von Zucker eine doppelte Dampfdecke. Die Schleudertrommel nebst Beschickung wird von aussen durch Dampf erwärmt, während derselbe in das Innere der Trommel und den ringförmigen Hohlraum der Beschickung nur in abgemessenem und constantem Verhältniss eintritt und, darin wiederholt entwässert, bei geringerer Temperatur als der der Ladung selbst, sich auf dieser fein vertheilt. Vor dem Beschicken der Trommel mit zu schleuderndem Material wird die Oeffnungsweite des Dampfregulirhahns M (Fig. 189) eingestellt, ebenso das Schieberventil G und das Drosselventil D, dann der Einsatz F in den Korb E eingesetzt, der Hohlraum

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. *694.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. *639.

zwischen k und q mit dem zu schleudernden Material angefüllt, Riegelkranz h aufgelegt und die Schleudertrommel in Bewegung gesetzt. Nachdem der Deckel B niedergelegt und festgeschlossen ist, wird der Hahn N geöffnet. Der in den Hohlkreisel C austretende Dampf entlässt das suspendirte Wasser in den Deckel B oberhalb der Doppelwand a oder durch den Ringspalt bei e in das Centrifugengehäuse A.

Fig. 189.



Wegen der beim Schleudern am inneren Umfange des Gehäuses A entstehenden Luftpressung tritt bei e nur ein Theil des Dampfes aus, ein anderer Theil tritt centrisch durch die Schnauze f des Deckels in das Ventil G und expandirt im Konus l. Das freiwerdende Wasser fliesst unterhalb i ab. Der reducirte Dampf gelangt durch die Löcher v in den ringförmigen äusseren Hohlraum des Einsatzes F und vertheilt sich durch den Siebmantel q auf die Beschickung. Durch grösseren Dampfzutritt aus M und weiteres Oeffnen von D wird der Schleuderkorb schneller erwärmt. Schliesst man das Ventil G vollständig, so findet nur Erwärmung des Korbes und seines Inhaltes statt, ohne dass Dampf und Feuchtigkeit zur Beschickung treten kann.

Nach Angabe der Compagnie de Fives-Lille in Paris (*D. R. P. Nr. 17710) ist nahe am Rand der inneren Trommel ein ringförmiges Rohr angebracht, in welches man in geeigneter Weise das Reinigungsmittel eintreten lässt. Dieses Rohr, welches entweder einen vollständigen Ring oder auch nur einen Theil eines solchen bilden kann, ist derartig mit Löchern oder Schlitzen versehen, dass die Reinigungsmittel nach aussen auf die gekrümmte Randdecke der Trommel strömen, dadurch von dieser bei ihrer Drehung mitgenomm
die wässerigen Bestandtheile derselben vermöge der C
gen den äusseren festen Mantel der Centrifuge gesch

auf diese Weise von den schädlichen wässerigen Bestandtheilen ge-
nte Reinigungsmittel dringt dann in die innere Trommel und in den
ker. — Bei der Deckcentrifuge von A. L. Thibaut in Paris
. R. P. Nr. 16 800) tritt der Dampf unten am Boden der Trommel
unter dem Zucker ein, so dass alle Vorrichtungen, dem Dampf das
sser zu entziehen, wegfallen.

G. Jager in Liverpool (D. R. P. Nr. 16 270) empfiehlt segment-
ige Drahtkörbe zum Decken von Zuckerstücken. —
bei der Herstellung rechteckiger Zuckerstäbe das in
Schleuder eingebrachte Deckklärsel zurückzuhalten, werden nach
Herbst in Moskau (D. R. P. Nr. 18 079) Gummiplatten c (Fig. 190)
ter die Zuckerrahmen b eingefügt. Der Raum zwischen den Platten
d durch Zwischenstücke a ausgefüllt, welche fest mit der Trommel-
ndung verbunden sind. Die Abdichtung geschieht durch die Gummi-
tten c, welche mit Metallstreifen versehen sind und zum Abnehmen
gerichtet sein können. Zum Andrücken dieser Dichtungsringe dienen
in Gelenken hängenden Bajonnette d, welche, in die Höhe geklappt,
Abheben der Dichtungsrahmen und Auswechseln der Zuckerrahmen b
tatten.

Nach H. Tietz und Selwig u. Lange in Braunschweig (D. R. P.
16 957) wird ein nach Art der Schützenbach'schen Kästen ein-
ichteter Behälter durch Einstellen von Blechen in horizontaler und
ticaler Richtung in Fächer getheilt und mit Füllmasse beschickt. Nach
ärten des Zuckers werden die Kästen entleert und die erhaltenen
kerblöcke nur der Länge nach, oder auch der Breite nach getrennt.
se Formstücke gelangen dann in eine Schleuder, in welcher durch
ne für den abzuschleudernden Syrup durchlässige Platten c (Fig. 191)
zwischen dieselben gesetzte Keile genau rechtwinklig begrenzte

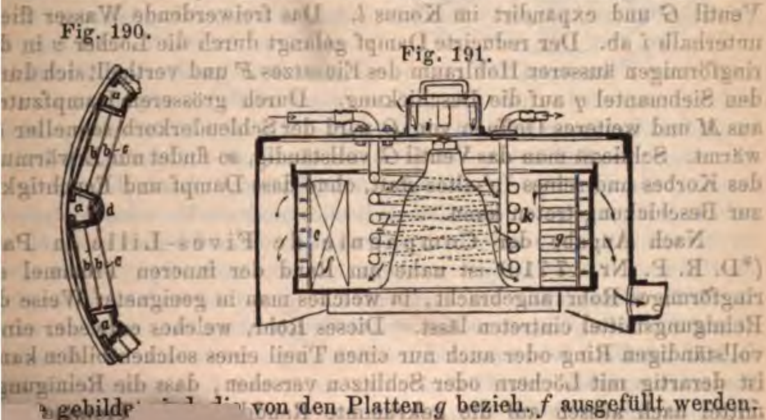


Fig. 190. Fig. 191.

gebild[illegible] die von den Platten g bezieh. f ausgefüllt werden.
[illegible] ckerstücke werden dieselben noch in der
[illegible] trocknet, [illegible] durch die Oeffnung des
[illegible] die Sc[illegible] rculirt. Die erhitzte

Luft wird nächst dem Wasserdampf, welchen sie aufgenommen hat, durch ein aussen angebrachtes Rohr fortgeführt.

Von der Schleuder für Zuckerbrode von A. Fesca in Berlin (D. R. P. Nr. 8296 und 16 363) zeigt Fig. 193 einen Schnitt nach *A B* von Fig. 192, Fig. 194 den Horizontalschnitt durch die Deckvorrichtung nach *CD*. Durch die oberen mittleren Oeffnungen *d* des Sammelmantels und *c* der Lauftrommel erfolgt sowohl das Einsetzen der

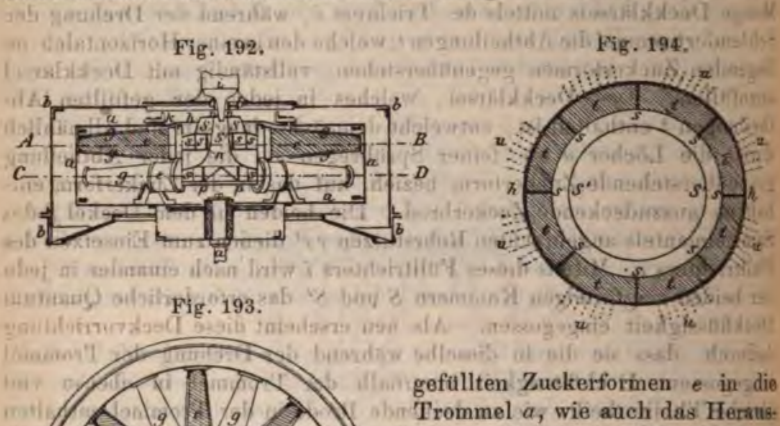


Fig. 192.

Fig. 194.



Fig. 193.

gefüllten Zuckerformen *e* in die Trommel *a*, wie auch das Herausnehmen derselben. Die Oeffnung *d* des Sammelmantels ist durch einen lose aufliegenden Deckel *f*, der durch Einschlag gegen seitliches Verschieben gesichert ist, verschliessbar. Die Brodhalter *g* im Innern der Lauftrommel dienen als Sitze für die in dieselben eingesteckten gefüllten Zuckerformen *e* und sind in zwei über einander liegenden Horizontalebenen angeordnet. Die Deckvorrichtung besteht aus einem cylindrischen oder conischen, zur Lauftrommel concentrischen Einsatzkörper *h*, welcher mittels seines oberen, ringförmigen, mit Anschlagknaggen versehenen Bordes und der am letzteren befestigten Schubriegel *k* mit der Lauftrommel verbunden, aber abnehmbar ist. Dieser Einsatzkörper *h* enthält zwei ringförmige, oben offene, durch die Wandungen *l m n m l* bezieh. *n o p q p o n* gebildete Kammern *S* und *S'*. Jede dieser beiden ringförmigen Kammern ist durch radiale Scheidewände *s* in ebenso viele gleich grosse, nach der Mitte der Trommel zu offene Abtheilungen *t* getrennt, wie die Trommel in je einer Horizontalebene Zuckerformen aufnimmt. Jede dieser Abtheilungen *t* steht derartig durch eine Anzahl in der Wandung *h* angebrachter feiner Sieblöcher *u* mit je einer ihr radial gegenüberstehenden Zuckerform *e* in Verbindung, dass das bei *rr'* mittels des Trichters *i* in die ringförmigen

Kammern S und S' während der Trommel eingegossene Deckklärsel aus den Abtheilungen t allmählig durch deren Sieblöcher u als feiner Sprühregen hinaus- und in die gefüllten Zuckerformen e hineingeschleudert wird. Der Durchmesser und die Anzahl der Sieblöcher u sind so gering, und das centrifugale Entweichen des in den Abtheilungen t enthaltenen Deckklärsels durch die Sieblöcher u geschieht dem entsprechend so langsam, dass man im Stande ist, durch schnelles Hineingiessen einer gewissen Menge Deckklärsels mittels des Trichters i, während der Drehung der Schleudertrommel die Abtheilungen t, welche den in einer Horizontalebene liegenden Zuckerformen gegenüberstehen, vollständig mit Deckklärsel anzufüllen. Das Deckklärsel, welches in jeder der gefüllten Abtheilungen t enthalten ist, entweicht demnächst langsam und allmählich durch die Löcher u als feiner Sprühregen auf die jeder Abtheilung gegenüberstehende Zuckerform bezieh. auf das in der Zuckerform enthaltene auszudeckende Zuckerbrod. Die beiden in dem Deckel f des Sammelmantels angebrachten Rohrstutzen $r\,r'$ dienen zum Einsetzen des Fülltrichters i. Mittels dieses Fülltrichters i wird nach einander in jede der beiden ringförmigen Kammern S und S' das erforderliche Quantum Deckflüssigkeit eingegossen. Als neu erscheint diese Deckvorrichtung dadurch, dass sie die in dieselbe während der Drehung der Trommel eingegossene Deckflüssigkeit innerhalb der Trommel in ebenso viel gleiche Theile theilt, wie zu deckende Brode in der Trommel enthalten sind, und dadurch, dass sie diese abgemessenen Flüssigkeitsmengen allmählich den Broden zuführt. — Die Vorrichtung hat sich bereits praktisch bewährt[1]).

Bei der Schleuder von F. Scheibler in Burtscheid (*D. R. P. Nr. 16581) wird das Fusslager durch den Abfalltrichter getragen. —

C. G. Haubold in Chemnitz (D. R. P. Nr. 16580) beschreibt eine Vorrichtung, um den Centrifugenkessel augenblicklich zu bremsen. —

Zur Untersuchung von Melassenkalk rührt man nach dem Verfahren von Bodenbender und Pauly den trockenen, gut geriebenen Zuckerkalk mit 6 Th. siedendem Wasser an, neutralisirt mit Kohlensäure, kocht auf, filtrirt, entfärbt mit etwas Knochenkohle und versetzt mit Bleiessig in geringem Ueberschuss, wobei eine nur geringe Fällung entsteht. Man entfernt dieselbe und verwandelt hierauf die Kalksalze durch etwas überschüssiges Ammoniak und neuerliches Einwirken von Kohlensäure in die entsprechenden Ammoniumsalze. Das Filtrat, mit viel Bleiessig versetzt, gibt beim Zugiessen einer grösseren Menge starken Alkohols eine massige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt; das gefällte Bleisalz wird abfiltrirt, ausgewaschen, bis es von Zucker ganz frei ist, in Wasser aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Lösung der freien Säuren dampft man stark ein und versetzt dieselbe mit viel absolutem

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 224.

Alkohol und Aether, wobei eine syrupöse, sehr zähe, dickflüssige Masse ausfällt, welche jedoch bei längerem Stehen fest wird und sich dann leicht auswaschen lässt; die feste Substanz besteht fast ausschliesslich aus Glutaminsäure, während der ihr anhaftende Syrup Arabinsäure (vgl. J. 1880. 621) enthält. Aus der alkoholisch-ätherischen, stark sauer reagirenden Mutterlauge hat nun E. O. v. Lippmann[1]) durch Ausziehen des Abdampfrückstandes mit Aether, Neutralisiren mit kohlensaurem Zink und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff a-Oxyglutarsäure ($C_5H_8O_5$) erhalten, deren Zinksalz der Formel $Zn.C_5H_6O_5.3H_2O$ entspricht. Da oxyglutarsaures Calcium in Alkohol unlöslich ist, so wird dasselbe wohl häufiger im Melassenkalk vorkommen. — Das von Peligot und C. Scheibler (vgl. J. 1880. 621) dargestellte Saccharin gibt, wie H. Kiliani[2]) mittheilt, bei der Behandlung mit Silberoxyd ausser Glycolsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Spuren von Ameisensäure auch Essigsäure, unterscheidet sich dadurch wesentlich von Dextrose und Lävulose und scheint daher eine Methylgruppe zu enthalten.

Die Bildung von Dextran in Melasse ist nach E. Bauer[3]) durch eine Bakteriengährung bedingt, bei welcher Rohrzucker unter Abscheidung von Kohlensäure in Mannit und Dextran zerfällt. Diese Gährung wird verhütet, wenn man die Rübensäfte oder Melasselösungen alkalisch oder sauer hält. Die in letzter Zeit häufiger auftretenden Dextrangährungen in Melassebrennereien erklären sich durch die vollkommenere Saturation der Melassen. — A. v. Wachtel[4]) glaubt, dass sich das Dextran bereits im Rübensaft bilde. Starke Bewegung der Melasse begünstigt die Ausscheidung desselben (vgl. J. 1881. 668).

Den Farbstoff der Zuckerrübe hat J. Reinke[5]) untersucht. Zu seiner Isolirung fällt man den Saft mit Bleizuckerlösung, zerlegt den in Wasser suspendirten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und schüttelt die erhaltene fast farblose Flüssigkeit mit Aether aus. Beim Verdunsten des Aethers unter Lichtabschluss bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, welche sich allmählich gelb, dann tief kirschroth färbt. Das so dargestellte Chromogen nennt Reinke Rhodogen, den daraus durch Oxydation gebildeten Farbstoff Betaroth. Derselbe ist nach dem Trocknen unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; beim Stehen an der Luft verfärbt sich die kirschrothe Lösung wie frischer Rübensaft. Durch Reductionsmittel wird die alkoholische Lösung entfärbt. Spectroscopisch verhält sich Betaroth genau wie Alkannaroth.

Verarbeitung der Melasse. Osmose. Eine österreichische Fabrik erzielte in den 2 letzten Arbeitsjahren nachfolgende Resultate. Im Betriebsjahre 1881:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1157.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 701.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 269.
4) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 642.
5) Zeitschrift f. physiol. Chemie 6 S. 263.

rup vor der Osmose	75,44° Sacch.	51,38° Polar.	24,06 Nichtz.	68,10 Quot.
„ nach „ „	37,26	28,25	9,01	75,82
mosewasser . . .	2,33	0,65	1,68	27,89

819930 Kilogrm. verarbeiteter Syrup gaben 701700 Kilogrm. mosirte Füllmasse, daher Syrupverlust 118230 Kilogrm. oder 14,4 Proc. ie Ausbeute an Rohzucker von durchschnittlich 94° Polarisation betrug 36900 Kilogrm. oder 22,8 Proc. des in Arbeit genommenen Syrups; e durchschnittliche Leistung eines Osmogens in 24 Stunden 1485 Kilom. An Pergamentpapier wurde 1 Bogen für je 540 Kilogrm. Einlaufrup verbraucht. Im Betriebsjahre 1882:

rup vor der Osmose	80,30 Sacch.	53,19 Polar.	27,11 Nichtz.	66,24 Quot.
„ nach „ „	37,10	27,65	9,45	74,47
mosewasser . . .	2,45	0,66	1,79	26,53

16300 Kilogrm. verarbeiteter Syrup gaben 862000 Kilogrm. osmosirte illmasse, daher Syrupverlust 124300 Kilogrm. oder 12,6 Proc. Die hzuckerausbeute ist noch nicht bekannt. Die Osmosewasser wurden mmtlich auf 40° B. mit verfügbarem Retourdampf eingedampft und r Erzeugung von Potasche verkauft; erhalten wurden 103200 Kilogrm. gedampfter Wasser. Die durchschnittliche Leistung eines Osmogens 24 Stunden betrug 1550 Kilogrm., der Verbrauch an Pergamentpapier 670 Kilogrm. Einlaufsyrup 1 Bogen. Zur Reinigung der Apparate rde keine Salzsäure verwendet[1]).

Osmose-Entlastungspapier. Nach E. Löw[2]) werden bei r Osmosearbeit nicht nur die mechanischen Verunreinigungen des assers, sondern auch die durch das Erhitzen desselben sich ausscheidenn festen Bestandtheile auf dem Pergamentpapier abgelagert, wodurch eses zuweilen schon nach 3 bis 5 Tagen brüchig und unbrauchbar wird. empfiehlt zur Vermeidung dieser Uebelstände das gebräuchliche ergamentpapier entweder ein-, oder beiderseitig mit eigens für diesen weck erzeugtem Entlastungspapier zu überdecken und so in den Osmoseparat einzusetzen. Die Entlastungspapiere nehmen alle mechanischen erunreinigungen sowohl aus der Melasse, als auch aus dem Wasser auf, wirken eine Filtration im Osmoseapparate selbst und ermöglichen erdurch, dass das Pergamentpapier längere Zeit gut wirkend erhalten eibt, was eine seltenere Auswechslung des Pergamentpapieres und nz besonders die Erlangung eines gleichmässig guten Reinheitsquotienten i der Osmosearbeit zur Folge haben soll.

H. Karlik[3]) findet, dass der grössere oder geringere Durchmesser r Osmosekammern auf die Schnelligkeit der Wirkung der Osmose ohne nfluss ist, dass schmälere Kammern nur dann einen Werth haben, enn im Verhältnisse zu ihrer Verkleinerung eine grössere Anzahl derlben in den Apparat eingebracht wird, dass auf die Schnelligkeit r Arbeit des Osmogens in erster Reihe die Grösse der Fläche des ver-

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 336.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 137.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 7 S. 74.

wendeten Pergamentpapiers Einfluss hat, und dass die Anwendung einer allzugrossen Wassermenge schon aus dem Grunde unpassend und schädlich ist, weil die Schnelligkeit der Strömung der Flüssigkeiten im Apparate unnützer Weise erhöht und dadurch eine der Grundbedingungen einer guten Osmose, Ruhe der Flüssigkeiten, mehr als nöthig alterirt wird.

Die Vorrichtung zur Regelung des Zuflusses von Wasser und Melasse in die Osmoseapparate von Bafa und Urban[1]) besteht aus dem mittels Kautschukschlauch *c* (Fig. 195) an den Hahn *b* des Zuflussrohres *a* befestigten U-Rohr *f*, welches das Ausflussrohr *i* und bei *g* das Glasrohr *e* trägt. Beim Betriebe wird zuerst die kalte, in dem Rohr *a* angesammelte Melasse abgelassen und hierauf der Hahn *b* theilweise geschlossen. Ist die Menge der durch den Hahn eintretenden Melasse grösser, als durch die Ausflussöffnung *i* abfliessen kann, so wird die Melasse in dem Glasrohr *e* bis zu einer gewissen Höhe steigen und bei dieser so lange verbleiben, als der Druck, unter welchem der Zufluss aus dem Behälter erfolgt, gleich bleibt. Wird derselbe kleiner, so sinkt die Flüssigkeit, deren Höhe man durch Verschieben der Marke *k* gekennzeichnet hatte, in dem Rohre *e*, steigt aber sofort wieder zu der gewünschten ursprünglichen Höhe, wenn man den Hahn *b* mehr öffnet. Man kann somit nicht bloss in gleichen Zeiträumen gleiche Flüssigkeitsmengen ausfliessen lassen, sondern auch je nach Bedarf die Ausflussmenge mit Leichtigkeit und ohne Zeitverlust um eine beliebige Grösse ändern, wenn man ein für allemal durch vorausgegangene Versuche die Ausflussmengen bestimmt hat, welche gewissen Höhen der Flüssigkeitssäule in dem Standrohr *e* entsprechen.

Fig. 195.

Die Neuerungen an Osmoseapparaten von Selwig u. Lange in Braunschweig (*D. R. P. Nr. 17433) beziehen sich wesentlich auf die Umschaltung des Wasser- und Melasselaufes. Die Einrichtung des hierfür angewendeten Achtwegehahnes ermöglicht es, sämmtliche Rahmen durch die oberen Kanäle mit dem Wassereinlauftrichter gleichzeitig in Verbindung zu setzen, sodass man beim Einleiten von Wasser in diesen Trichter und entsprechende Oeffnung der beiden Entleerungshähne in allen Rahmen zum Zweck einer leichten und gründlichen Reinigung derselben von darin abgesetzten Schmutztheilen u. s. w. einen nach abwärts gehenden Wasserstrom erhält. Dieser Zweck wird aber nur unvollkommen erreicht, wenn man statt des unbequemen und öfters zu erneuernden Bindfadenbezuges der Rahmen zur Unterstützung des Pergamentpapieres im Innern derselben horizontale, mit einigen Durchbrechungen für den Durchgang des Wassers oder der Melasse versehene

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 247.

Iolzstäbe anbringt, indem der Schmutz oder andere Niederschläge, velche sich auf der Oberfläche dieser Stäbe ablagern, auch durch einen iach unten gehenden Wasserstrom wegen der zu geringen Geschwindigkeit lesselben nicht genügend entfernt werden. Es müssen daher in diesem Falle die Rahmen öfters mittels Abwaschens der Stäbe gründlich gereinigt werden. Eine solche zeitweilige gründliche Reinigung der Rahmen wird jedoch völlig überflüssig, sobald man zur Unterstützung des Pergamentpapieres Spiralen verwendet, welche den Umlauf des Wassers ind der Melasse in keiner Weise hindern und eine zu geringe Oberfläche haben, als dass sich ein nennenswerther Niederschlag auf ihnen absetzen könnte. Die Spiralen werden aus einem Material hergestellt, welches von den Salzen der Melasse oder dem etwa zum Reinigen des Apparates benutzten angesäuerten Wasser nicht angegriffen wird, namentlich Messing- ind Kupferdraht, oder auch stark verkupferter oder oxydirter Stahl- oder Eisendraht. Man kann die Spiralen jedoch auch durch Aufschneiden von Röhren aus Messing, Kupfer, Hartgummi u. dgl. in einer Schraubenlinie herstellen. Die die Reinigung der Osmoserahmen so sehr erleichternde gleichzeitige Verbindung der beiden oberen Circulationskanäle mit dem Wassereinlauftrichter, sowie der beiden unteren Circulationskanäle mit lem Melasseeinlauftrichter lässt sich auch bei solchen Osmoseapparaten, velche mit zwei Vierwegehähnen zum Umschalten des Wassers und Melasselaufes versehen sind, leicht herstellen [1]). Bekanntlich steht der obere dieser beiden Hähne, deren Griffe mit einander verbunden werden können so, dass sich ihre Küken gleichzeitig drehen, mit dem Wassereinlauf- und dem Melasseauslauftrichter sowie den beiden oberen Kanälen, ler untere dagegen mit dem Melasseeinlauf und dem Wasserauslauftrichter, sowie den beiden unteren Kanälen des Apparates in Verbindung. Gibt man liesen beiden Hähnen lie in Fig. 196 und 197 gezeichnete Einrichtung, so erhält nan in der mittleren Stellung des Kükens lieselbe Verbindung zwischen dem Wasser ind Melasseeinlauftrichter und den Kanälen des Apparates wie durch den Achtwegehahn (vgl. J. 1881. 677). Der hintere Ausgang w des Vierwegehahnes ist mit dem Wassereinlauftrichter (bei dem unteren Hahn mit dem Melasseeinlauftrichter durch m), die beiden seitlichen Ausgänge n und p sind mit den beiden oberen Circulationskanälen verbunden; an den vorderen Aus-

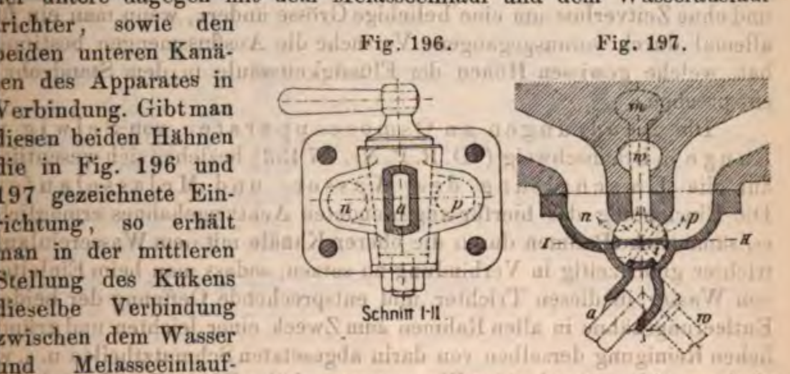


Fig. 196. Fig. 197.

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 245 S. *332.

gang a schliesst sich der Melasseauslauftrichter (bei dem unteren der Wasserauslauftrichter) an. Nachdem die Einmündungen der gänge n und p in dem Hahngehäuse näher nach dem Eingang w als Ausgang a zu liegen, sind dieselben in der (gezeichneten) mitt Stellung des Kükens nur theilweise durch den Steg i desselben schlossen, während dagegen a abgesperrt ist. Man hat also in d Stellung des Hahnes die gewünschte Verbindung zwischen den b Einlauftrichtern und den Kanälen des Apparates, bei welcher durch die Pfeile angedeutet, das Wasser aus dem Wassereinlauftri gleichzeitig in beide oberen Kanäle, aus dem Melasseeinlauftri gleichzeitig in beide unteren Kanäle eintritt, während keine Verbin zwischen den beiden Auslauftrichtern und den Kanälen des Appa vorhanden ist.

J. Kucera und Ch. Heller[1]) berechneten eine Tabelle Verluste an Zucker und Melasse bei verschiede Einströmungsverhältnissen. Die verwendete Melasse h 42° Bé. = 77,7° Sacch. und 1,400 spec. Gew.

Wenn Osmose-Ablaufwasser			So dadurch Proc. Zuckerverlust	So dadurch Proc. Melasseverlust
Sacch.	Proc. Zucker	Quot.		
	0,50	25	1,43	
2	0,60	30	1,72	7,40 Proc.
	0,70	35	2,01	
	0,75	25	2,16	
3	0,90	30	2,60	11,15 Proc.
	1,05	35	3,03	
	1,00	25	2,90	
4	1,20	30	3,47	14,91 Proc.
	1,40	35	4,06	
	1,25	25	3,64	
5	1,50	30	4,37	18,75 Proc.
	1,75	35	5,10	
Melassezufluss zum Osmosewasser-Ausfluss = 1 : 4.				

Wenn Osmose-Ablaufwasser			So dadurch Proc. Zuckerverlust	So dad Pro Mela verl
Sacch.	Proc. Zucker	Quot.		
	0,50	25	1,80	
2	0,60	30	2,16	9,25
	0,70	35	2,52	
	0,75	25	2,71	
3	0,90	30	3,25	13,95
	1,05	35	3,79	
	1,00	25	3,62	
4	1,20	30	4,35	18,65
	1,40	35	5,08	
	1,25	25	4,55	
5	1,50	30	5,46	23,42
	1,75	35	6,37	
Melassezufluss zum Osmosewasse Ausfluss = 1 : 5.				

Zur Verwerthung des Osmosewassers verarbeitet Zuckerfabrik zu Havrincourt dasselbe theils auf Düngesalze, theils Salpeter und Chlorkalium. Die Verdampfungsrückstände des Osmo wassers bestehen angenähert aus:

---

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 7 S. 4.

Salpetersaures Kalium	46,0
Chlorkalium	33,3
Schwefelsaures Kalium	4,0
Zucker	5,3
Wasser	5,6
Unlösliches	0,8
Organische Stoffe	5,0
	100,0

100 Kilogrm. dieses Rohsalzes werden je nach dem Gehalte an tickstoff mit 16 bis 27 Mark bezahlt. Um an Brennstoff für die Verampfung zu sparen, wird vorgeschlagen, die Osmosewässer zunächst urch Gradirwerke zu concentriren [1]).

F. Strohmer [2]) empfiehlt die direkt aus den Feuerungen kommenen heissen Schlacken und Aschen mit Osmosewasser zu begiessen. Die össeren Schlackenstücke werden hierbei zersprengt, das erhaltene Geisch soll zum Düngen verwendet werden. — Krüger [3]) hat das ngedickte Osmosewasser mit Pressschlamm gemischt und das Gemenge etrocknet als Dünger verwendet. Dasselbe enthielt 1,6 Proc. Phoshor, 1,0 Proc. Stickstoff und 2,7 Proc. Kali (S. 717).

Strontianverfahren. Dubrunfaut [4]) machte schon 1849 en Vorschlag, Zucker aus der Melasse mittels Strontian oder Baryt abscheiden, und Stammer (J. 1863. 451) zeigte, dass bei der Verbeitung der Melasse mittels Strontian ein erheblich reineres Produkt zielt werde als mittels Kalk, glaubte aber, dass das Verfahren wegen er schwierigen Beschaffung des Strontians aussichtslos sei, während die uckerraffinerie in Dessau Strontianit mit Erfolg verwendete; ihr Verhren wurde aber nicht bekannt. Entsprechende Vorschläge wurden rner von Jünemann (J. 1881. 705) und Drevermann (J. 1879. 45) gemacht. — Nach ferneren Mittheilungen von C. Scheibler [5]) eschieht in der nach seinem Verfahren (J. 1881. 700) arbeitenden uckerraffinerie Rositz bei Altenburg die Fällung des Zuckers als hweres, sandiges, sich leicht absetzendes Strontiumsaccharat in offenen fannen, welche mit einem Rührwerk und am Boden mit einer offenen ampfschlange versehen sind. Von der 10- bis 13procentigen Strontiansung wird eine bestimmte Menge unter fortwährendem Kochen durch ugabe krystallisirten Strontiumhydrates in den Pfannen auf eine Conentration von etwa 20 bis 25 Proc. gebracht. Alsdann gibt man unefähr die Hälfte der zu verarbeitenden Melasse zu, verstärkt das Kochen, igt demnächst unter fortdauerndem Umrühren das noch fehlende Stronumhydrat zu, um nach geschehener Auflösung desselben die andere älfte der Melasse ebenfalls einzutragen und schliesslich noch durch eiteren Zusatz von Strontiumhydrat die Alkalität der Flüssigkeit auf

1) Sucrer. indig. 19 S. 69.
2) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 789.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 468.
4) Dingl. polyt. Journ. 117 S. 139.
5) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 8 S. 2.

12 bis 14 Proc. zu bringen. Wenn man bei dieser Reaction auf 1 Th. Zucker der Melasse ungefähr 2,5 Th. $SrO_2H_2.8H_2O$, d. i. auf 1 Aeq. Zucker der Melasse etwas mehr als 3 Aeq. Strontiumhydrat verbraucht hat, so ist der Zucker der Melasse so vollständig als Strontiumsaccharat ausgefällt, dass die davon abfiltrirten Nichtzuckerlaugen bei der Polarisation nur noch 0,3 bis 0,8 Proc. Zucker zeigen. Die Art, das Strontiumhydrat und die Melasse in zwei und mehr Fractionen statt auf einmal in die Fällungspfannen einzutragen, hat den Vortheil, dass alsdann die ganze Reaction sich in einer viel geringeren Gesammtmenge von Flüssigkeit, also in einer bedeutend concentrirteren Lösung vollziehen lässt. Das frisch gefällte Strontiumsaccharat hat die Neigung, beim Stehenlassen rasch und vollständig zu Boden zu sinken, so dass die überstehende dunkelbraune Mutterlauge, welche fast die gesammten Nichtzuckerstoffe enthält, völlig klar erscheint. Innerhalb dieser Mutterlauge zeigt das abgesetzte Saccharat eine hellbraune Färbung; im abfiltrirten und ausgewaschenen Zustande ist es dagegen nur strohgelb bis fast weiss. Die Fällungspfannen der Rositzer Zuckerfabrik sind so gross, dass sie leicht bis zu 300 Kilogrm. Melasse in einer Operation zu verarbeiten gestatten. Zur Verdünnung dieser Melasse werden bis etwas über 3 Liter der erwähnten Strontianlösung für 1 Kilogrm. Melasse aufgewendet und der überdies erforderliche Aetzstrontian in der Form krystallisirten Salzes zugegeben.

Nach dem Fertigkochen der Masse gelangt dieselbe zur Trennung des gefällten Saccharates von der Nichtzuckerlauge durch den geöffneten Ablasshahn in eine Zulaufrinne und aus dieser auf die einzelnen etwas tiefer gelegenen Absaugefilter. Diese haben die Gestalt eines halben hohlen Cylinders, sind aus Eisen construirt und in der Richtung der Längsachse um eine gewisse Grösse drehbar. Die offene Seite derselben ist mit gusseisernen durchlochten Platten verschlossen, worauf ein Drahtgeflecht von der Grösse der ganzen Siebfläche lagert, über welchem ein Filtertuch aus starker Leinwand ausgespannt ist. Die ganze Siebfläche ist von einem aufgesetzten Rahmen oder Rand von gewisser Höhe umgeben, welcher am äusseren Umfange durch zahlreiche Klemmschrauben an den Cylinder festgeschraubt wird und zugleich das Filtertuch einklemmt. Der Hohlraum unterhalb dieser Siebfläche steht durch eine mit einem Absperrhahn versehene Rohrleitung mit der Luftpumpe in Verbindung, so dass dieser Hohlraum mehr oder weniger luftleer gepumpt werden kann. Ausserdem ist dieser Raum noch mit einem Luftzulasshahn, sowie in seinem tiefsten Theile mit einem Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit versehen. Zur Trennung des Saccharates aus der gekochten Masse lässt man letztere aus der erwähnten Zulaufrinne durch Lüftung des Stöpsels auf die horizontal gestellte Siebfläche eines Absaugefilters bis nahe zum Rande des das Filter umgebenden Rahmens laufen, während man gleichzeitig den Hahn zur Luftpumpe öffnet. Alsbald dringt in Folge der Wirkung der Luftleere die braune Nichtzuckerlauge durch das Sieb in den Hohlraum des Cylinders, während das Saccharat

auf dem Leinwandfilter zurückbleibt. Erscheint dieses an seiner Oberfläche trocken, so wird der Hahn zur Luftpumpe abgestellt und der Luftzulasshahn, sowie demnächst der Ablaufhahn am tiefsten Punkte geöffnet, worauf die abgesaugte Nichtzuckerlauge in die untere dafür bestimmte Rinne abfliesst und aus derselben in besondere Krystallisationsgefässe zum Auskrystallisiren des Strontianüberschusses sich ergiesst. Zum Auswaschen des auf der Filterleinwand abgelagerten Saccharates liegt oberhalb der Absaugefilter eine Rinne, aus welcher die erforderliche kochend heisse Waschflüssigkeit durch Oeffnen eines Kegelventiles auf das Saccharat gelangt. Diese Waschflüssigkeit, welche entweder aus heissem Wasser, oder zweckmässiger aus einer sehr heissen 10procentigen Strontianlösung besteht, wird nun durch das Saccharat und die Filterleinwand hindurch in den Hohlraum des Absaugecylinders abgesaugt. Die hierbei entfallende Decklauge, welche in die dafür bestimmte Ablaufrinne und aus derselben in ein Montejus fliesst, wird wieder an Stelle der 10procentigen Strontianlauge in die Kochpfannen geleitet; sie enthält 10 bis 12 Proc. Strontian und 0,2 bis 0,7 Proc. Zucker, welche also nicht verloren gehen, da die Lauge in den Rundbetrieb zurückkehrt. Das auf dem Absaugefilter zurückgebliebene Saccharat ist meist nach einmaliger Waschung rein. Ist eine herausgehobene Probe des Filterkuchens nicht schwach strohgelb bis weiss, sondern zeigt braune Streifen von noch vorhandener brauner Nichtzuckerlauge, so wird eine zweite Decke gegeben. Bei den Arbeiten in dieser Station sind die Massen und Decklaugen so heiss wie möglich zu halten und darf die Masse zumal in der Zuflussrinne nicht zu lange stehen, oder gar darin erkalten. Das auf den Absaugefiltern hinterbleibende reine Saccharat wird mit flachen Holzschaufeln in einzelnen Stücken von dem Filtertuche abgehoben, was leicht zu bewirken ist, und in länglich flache, viereckige Kasten eingelegt, welche an beiden Enden mit Handgriffen zum Zu- und Abtragen versehen sind. Ehe die Saccharatstücke in die Kasten eingelegt werden, gibt man etwas Wasser in letztere, um Boden und Wände derselben anzufeuchten, damit das Saccharat nicht anhaftet. Nach Einfüllung des Saccharates, welches höchstens die halbe Höhe der Kasten einnehmen soll, wird dasselbe mit kalt gesättigter d. h. etwa 2procentiger Strontianlösung übergossen, bis es davon möglichst überdeckt ist. Die so beschickten Kasten werden nun je nach den Umständen in der Zahl von 30 bis 60 Stück auf besonders dazu construirte Wagen in Reihen neben und über einander gestellt und die beladenen Wagen auf Schienen in die Kanäle des Kühlhauses geschoben. Dieses besteht aus längeren Kanälen, welche im Winter leicht kühl zu erhalten sind, indem man kalte Luft einströmen lässt, welche möglichst trocken sein soll, um die Verdunstung des Wassers und damit die Wärmebindung zu fördern. Für den Sommerbetrieb sind Vorrichtungen zu einer künstlichen Abkühlung der Kanäle zu treffen. Die geeignetste Temperatur für die Kühlkammern ist die von + 10° und darunter, höchstens aber etwa 12° anzusehen. Die erforderliche Zeitdauer für die völli

legung des Saccharates in Strontiankrystalle und Strontian haltige Zuckerlösung schwankt mit der Temperatur des Kühlhauses; im günstigsten Falle beträgt sie 24 bis 36 Stunden, im weniger günstigen Falle bis zu 72 Stunden. Bei guter Kühlung ist die Zerlegung der Saccharatmasse eine vollständige und man findet alsdann die in der Flüssigkeit vorhandenen Massen, ohne äussere Formänderung in ein zusammenhängendes Haufwerk von krystallisirtem Strontianhydrat umgewandelt, welches durchtränkt ist von der Strontian haltigen Zuckerlösung. Die Strontianmenge, welche man so in krystallisirter Form für eine neue Operation wieder gewinnt, beträgt ungefähr die Hälfte der ursprünglich im Saccharat vorhandenen; unter günstigen Abkühlungsverhältnissen krystallisirt jedoch mehr als die Hälfte des Strontians aus, so dass in der Flüssigkeit auf 1 Aeq. Zucker weniger als 1 Aeq. Strontian sich vorfindet.

Nachdem die Saccharatmasse im Kühlhause zerlegt ist, werden die Kasten auf einem Roste umgekippt und entleert, welcher auf einem oben offenen, durch einen 20 bis 30 Centim. unter seiner Oberkante befindlichen Siebboden in zwei Theile getheilten Behälter befestigt ist. Auf dem Siebe bleiben die Strontiankrystalle zurück, während die Strontian haltige Zuckerlösung durchfliesst. Letztere wird durch eine mit einem Ablasshahn versehene Rohrleitung zur Saturation abgeführt, die Krystalle dagegen, welche noch eine grössere Menge der Zuckerlösung einschliessen, werden auf dem Siebe mit kaltem Wasser abgespritzt. Um nicht zu viel Waschwasser aufwenden zu müssen, wodurch gleichzeitig ein Theil der Krystalle aufgelöst werden würde, werden die nur leicht abgewaschenen Krystalle zuletzt in eine mit einem Regulator versehene Schleuder übergeführt, hier nochmals ein wenig gedeckt, um dann möglichst trocken geschleudert zu werden. Die abgeschleuderte Flüssigkeit vereinigt sich mit den zuerst gewonnenen Lösungen, um zur nächsten Station abzufliessen. Die aus der Schleuder hervorgehenden Strontiankrystalle gehen sofort wieder an Stelle frischen Salzes in den Betrieb, indem sie zur Fällung des Saccharates aus Melasse in die Kochpfannen gelangen.

Die Kasten, welche das zerlegte Saccharat enthielten, werden nach ihrer Entleerung ausgekratzt und gut abgewaschen, um sofort wieder zur Füllung mit frischem Saccharat verwendet zu werden. Das Abwaschen geschieht in einem besonderen Behälter mit Wasser oder Absüsswasser, welches durch eine Dampfschlange erhitzt werden kann. Von Zeit zu Zeit wird dieses Abwaschwasser ebenfalls zur folgenden Station abgelassen. Bei dieser Arbeit ist besonders zu beachten, dass das Abwaschen der Krystalle niemals mit warmem Wasser geschehe, weil in solchem die Krystalle löslicher sind als in kaltem Wasser und man die folgende Station der Saturation unnöthig entsprechend belasten würde. Auch ist darauf zu sehen, dass man zum Abwaschen der Strontiankrystalle auf dem Siebe und in der Schleuder nicht zu viel Abspritzwasser verwendet, um den Zuckersaft nicht unnöthig zu ver-
Je nach der aufgewendeten Wassermenge schwankt die Dichtig-

keit des gewonnenen Saftes, wie er zur nächsten Station abgeht, zwischen 10 bis 15^0 Brix.

Der Strontian haltige Zuckersaft, einschliesslich der Waschwässer und der Deckflüssigkeit aus den Schleudern geht zunächst zur 1. Saturation. Die Kohlensäure dazu entstammt den Strontianit-Brennöfen und gelangt nach ihrer Abkühlung und dem Waschen in die Saturationsgefässe. Diese besitzen eine offene Dampf- und Kohlensäureschlange und Dampfschaumrohr, ausserdem aber noch ein Rührwerk, welches verhindern soll, dass der bei der Saturation entstehende kohlensaure Strontian sich am Gefässboden absetzt. Die Saturation selbst wird in der Weise ausgeführt, dass man den zu behandelnden Saft zunächst auf etwa 60^0 erhitzt, dann das Dampfventil schliesst und mit dem Einleiten der Kohlensäure beginnt. Letzteres wird fortgesetzt, bis nur noch eine Alkalinität des Saftes von 0,04 bis 0,06 Strontian (SrO) vorhanden ist. Nach vollendeter Saturation wird dann kurze Zeit aufgekocht und der Saft nebst Niederschlag von Strontiumcarbonat zur Abscheidung des letzteren durch die mit Absüssvorrichtung versehenen Filterpressen getrieben. Die Säfte filtriren leicht und klar und das Absüssen geschieht am besten mit heissem Wasser, welches aus einem besonderen Druckgefäss durch die Filterpresskuchen getrieben wird. Der filtrirte Saft geht zur 2. Saturation, während die Absüsswässer nach ihrer Abkühlung zum Abwaschen der Strontiankrystalle des zersetzten Saccharates verwendet werden. In den Gefässen für die 2. Saturation wird der Filterpressensaft mit Kohlensäure bis zur völligen Ausfällung des sämmtlichen Strontians behandelt; zuletzt wird dann stark aufgekocht, um etwa gebildeten doppeltkohlensauren Strontian zu zerlegen. Von der 2. Saturation geht der Saft durch eine oberhalb der Filtersaftkasten stehende Filterpresse, um dann in diesen Saftkasten und von da weiter nach den Dünnsaft-Kohlefiltern zu gelangen. Die aus den Filterpressen hervorgehenden Schlammmassen von kohlensaurem Strontium bilden nach dem Abdämpfen feste Kuchen von schwach gelblicher bis weisser Farbe. Sie werden zu Ziegel verarbeitet und wieder zu Aetzstrontium gebrannt. Der nach der 2. Saturation aus den Filterpressen hervorgehende Dünnsaft geht aus dem Dünnsaftkasten zur Dünnsaft-Kohlefiltration, dann in die Verdampfapparate zur Dicksaftfiltration und schliesslich ins Vacuum zur Verkochung auf Füllmasse. Streng genommen hat also das Strontianverfahren, soweit es als eine neue Methode der Zuckerfabrikation in Betracht kommt, nach der 2. Saturation sein Ende erreicht, indem es von da ab in allen übrigen Stationen den herkömmlichen bekannten Verlauf der Raffinationsarbeiten nimmt.

Die von dem Strontiumsaccharat abgesaugte Nichtzuckerlauge, welche aus dem Absaugefilter durch eine Rinne in Krystallisirkasten abfliesst, setzt nach der Abkühlung in diesen den überschüssig gelösten Strontian in Gestalt braun gefärbter Krystalle $SrO_2H_2 \cdot 8H_2O$ ab. Diese Krystalle kehren wieder in den Rundbetrieb zurück, während die Mutterlauge zur Gewinnung des darin noch enthaltenen Strontians mit Kohlen-

säure gefällt wird. Die Saturation der Strontian haltigen Nichtzuckerlaugen bietet in so fern eine gewisse Schwierigkeit, als nicht aller Strontian darin in der Form von Aetzstrontium oder Strontiumhydrat vorhanden ist, sondern ein gewisser Theil des Strontiums sich an schwache organische Säure gebunden findet, welcher von der Kohlensäure nur sehr allmählich als $SrCO_3$ gefällt wird. Die Abscheidung des kohlensauren Strontiums geht daher etwas träge vor sich, lässt sich aber beschleunigen, wenn man den zu saturirenden Nichtzuckerlaugen vorher eine geringe Menge einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron bezieh. eine Auflösung von Schlempekohle, falls man solche selbst darstellt, zusetzt. Die Trennung des ausgeschiedenen kohlensauren Strontiums von der Nichtzuckerlauge kann bewirkt werden durch Absitzenlassen; durch Filterpressen oder durch Schleudern. Der gewonnene braune Schlamm dient zur Herstellung von Ziegeln, welche durch Brennen wieder in Aetzstrontian übergeführt werden. Die von ihrem Strontiangehalt befreite Nichtzuckerlauge kann als Dünger verwendet oder auf Schlempekohle, mit oder ohne Gewinnung der flüchtigen Produkte der trockenen Destillation derselben, verarbeitet werden.

Der Strontianit erfordert zu seiner Ueberführung in kaustischen Strontian die Aufwendung einer intensiveren Glühhitze, als sie der Kalk verlangt, verliert aber dann seine Kohlensäure vollständig. Das Glühen des in grösseren Stücken vorhandenen Minerals kann entweder in Rundöfen mit direkter Feuerung, oder in Kammeröfen mit Gasfeuerung geschehen. Die in den Mendheim'schen Oefen aus dem kohlensauren Strontium frei werdende Kohlensäure wird in bekannter Weise zu den Zwecken der Saturation abgesaugt. Die Beschickung der Oefen geschieht in der Weise, dass man den in derberen Stücken vorhandenen Strontianit zuerst als untere Schichten in die Glühkammern einstellt und dann erst den in Form von Ziegeln zu brennenden Strontian als obere Schichten darüber lagert. Die Ziegel werden zum grösseren Theil aus dem aus einer Kugelmühle zu Pulver verwandelten Abfall des Minerals und dem aus der 1. und 2. Saturation herrührenden weissen Strontianschlamm, zum kleineren Theil aus dem bei der 3. Saturation entfallenden braunen Schlamm hergestellt. Dies geschieht in der Weise, dass man die Massen mit Binde- und Reductionsmitteln, wie Theer, Kohlenpulver, Sägespänen u. dgl. — zu einer plastischen Masse verarbeitet, diese zu Ziegeln formt und letztere in Trockengestellen lufttrocken werden lässt, um sie dann in die Oefen einzustellen. Die Ziegel aus braunem Strontian werden hierbei als oberste Schichten auf die weissen Ziegel gelagert, da dieselben erfahrungsgemäss, in Folge eines ihnen oft innewohnenden Gehaltes an Salzen, sehr leicht schmelzen und dadurch leicht die Gaszuführungskanäle an der Ofensohle versetzen können.

Das gebrannte Material wird in den sogen. Löschkasten der ersten Auslaugebatterie gebracht und durch Zugabe von Wasser oder einer dünnen Strontianlösung gelöscht. Da jedoch eine möglichst concentrirte,

mindestens 30procentige Lösung erhalten werden soll, so genügt bei der nicht leichten Löslichkeit des Strontiumhydrates der einfache Löschprocess, welcher unter stetem Umrühren vorgenommen werden muss, hierbei nicht. Es dient vielmehr der Löschkasten ausser dem Löschen hauptsächlich dazu, ein Zerfallen der gebrannten Massen unter Abscheidung schlecht gebrannter Stücke oder fremder Beimengungen herbeizuführen. Letztere bleiben beim Ablassen der milchweissen Flüssigkeit am Boden des Löschkastens liegen und werden in den unter der Batterie befindlichen Kasten geschafft. Die milchweisse Flüssigkeit, welche u. a. viel aufgeschlämmtes Strontiumhydrat, SrO_2H_2, enthält, fliesst zur Batterie, welche aus 4 terrassenförmig über einander stehenden Behältern besteht, die zur Erleichterung der Rundarbeit am tiefsten Punkte mit einem Druckgefäss versehen sind, welches die Flüssigkeit des untersten Behälters wieder in den oberen schafft. Die Behälter sind mit einer offenen liegenden Dampfschlange am Boden versehen und haben ferner an der Seite einen Ablaufhahn nach dem nächstniedrig gelegenen Behälter bezieh. nach dem Druckgefäss. Dieser Ablaufhahn ist nach innen mit einem Heberohr verbunden, damit nur die durch Absetzen geklärten Flüssigkeiten aus dem einen nach dem anderen Behälter ablaufen. Ferner befindet sich am Boden eines jeden Behälters ein Ablaufstutzen mit Konusverschluss, durch welchen die nicht gelösten Bestandtheile der aus dem Löschkasten abgelaufenen Flüssigkeit nach einem grossen, unter der ganzen Batterie liegenden Kasten abgeführt werden. Nachdem nun aus dem Löschkasten die erste Flüssigkeit in den oberen Batteriebehälter abgelassen ist, wird dieselbe unter beständiger Dampfeinströmung und Rühren mit eisernen Krücken gekocht und damit unter dauerndem weiterem Zugeben aus dem Löschkasten so lange fortgefahren, bis der Behälter gefüllt ist. Man lässt dann abstehen, die geklärte Flüssigkeit in den nächstfolgenden Behälter laufen, wobei sie zur Verstärkung ihres Gehaltes aus dem Löschkasten noch durch die obere, über der Batterie liegende Rinne eine weitere Zufuhr erhält. Dieses Verfahren nimmt seinen Verlauf als Rundgang in der Batterie, bis eine möglichst gesättigte Lösung erzielt ist, was bei stetem Kochen und fleissigem Umrühren im 3. oder 4. Behälter dann der Fall ist. Zuletzt wird die klare Lösung dann so heiss als möglich nach den Krystallisirgefässen abgelassen, woselbst sich die Krystalle $SrO_2H_2.8H_2O$ ausscheiden. Die Rückstände aus den Batteriebehältern sondern nach einigem Stehen in dem Kasten unter der Batterie noch eine geringprocentige Lauge ab, welche theils im Löschkasten, theils in der Fabrik Verwendung findet. Der weisse, sehr steife Rückstand selbst aber wird nach einigem Liegen zu Ziegel verarbeitet, welche in besondere Ofenkammern eingestellt werden. Die daraus gebrannte Rückstandmasse kommt in einer zweiten Batterie, der Rückstandbatterie, zum Löschen und Auflösen, in ganz entsprechender Weise wie die erste Masse. Doch zeigt die erhaltene stärkste Lauge selten über etwa 15 Proc. Gehalt. In diesem Falle geht sie ebenfalls nach den Krystallisirg[illegible] Abkühlung ab; hat sie weniger, so

wird sie entweder zum Löschen in der ersten Batterie, oder in der Fabrik zum Decken u. dgl. benutzt. Der bei dieser Arbeit zuletzt entfallende Rückstand, welcher nur noch sehr wenig Strontian enthält, geht als Abfall aus der Fabrik; die aus demselben schliesslich noch austretende schwache Lauge wird wieder zum Löschen verwendet.

Nach ferneren Mittheilungen von C. Scheibler (D. R. P. Nr. 19 339) hat sich gezeigt, dass man bei der Trennung der in dem abgekühlten Saccharat enthaltenen Strontiankrystalle von der Zuckerlösung durch Waschen auf einem Siebe und durch Abschleudern einerseits eine nicht unbedeutende Menge der Strontiankrystalle, $H_2SrO_2.8H_2O$, als solche verliert, die dann unnöthig in kohlensaures Strontium übergeführt werden müssen, andererseits viel Waschwasser aufzuwenden hat, welches den Zuckersaft ungebührlich verdünnt und weiterhin grössere Verdampfungskosten verursacht, dass ferner dieser Vorgang unvermeidliche Verluste an Strontian sowohl, wie an Zuckerlösung durch Verspritzen, Verschütten o. dgl. zur Folge haben, die Hände der Arbeiter der ätzenden Wirkung der Zuckerstrontianlaugen dauernd ausgesetzt sind, so dass diese Arbeitsstellen überhaupt die unsaubersten der ganzen Fabrikation sind. Diese Mängel werden vermieden, wenn man das in der Siedehitze gefällte Saccharat in zusammenhängenden Massen für sich ohne Wasserzugabe erkalten lässt und diese Massen alsdann in geeigneten Kasten mit Siebböden einer systematischen Auslaugung unterwirft. Das Strontiansaccharat, wie es aus den Melassen erhalten wird, enthält nach genügender Reinigung durch Auswaschen mit Strontianlösung im Durchschnitt 18 bis 19 Proc. Strontiumoxyd, 27 bis 28 Proc. Zucker und 55 bis 53 freies und gebundenes Wasser, einschliesslich geringer Mengen Strontiumcarbonat, Salze, Farbstoffe o. dgl. Die Wassermenge in diesem Rohsaccharat ist mehr als ausreichend, um mit dem vorhandenen Strontiumoxyd Krystalle des Hydrates $H_2SrO_2.8H_2O$ zu bilden. Man kann nämlich obige Zusammensetzung zu der nachfolgenden umrechnen, welche erkennen lässt, dass das Wasser im Ueberschusse ist:

Strontiumhydrat $H_2SrO_2.8H_2O$.	46 bis 49 Proc.
Zucker	27 „ 28
Freies Wasser oder dergl.	27 „ 23

Die Wassermenge ist aber noch um so mehr im Ueberschusse vorhanden, als sich bei der Abkühlung des Saccharates nicht sämmtliches Strontiumoxyd, sondern nur ein Theil desselben in krystallisirtes Strontiumhydrat verwandelt, während ein anderer Theil mit dem Zucker ein lösliches Saccharat bildet.

Scheibler hat nun gefunden, dass das reine Strontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrOx.H_2O$, nach seiner vollkommenen Abkühlung sich gegen Wasser derart verhält, dass ein Zweidrittel-Saccharat in Lösung geht, indem es sich nach folgender Gleichung zerlegt: $3C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO + xH_2O = 4H_2SrO_2.8H_2O + 3C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO + (x-9)H_2O$.

Das in compacten Massen von den Absaugefiltern entnommene Saccharat besteht nach der Abkühlung aus einem zwar lockeren, aber fest

zusammenhängenden Haufwerk mit einander verwachsener Krystalle von $H_2SrO_2.8H_2O$, welches wie ein Schwamm von einer concentrirten Lösung des Zweidrittel-Saccharates innig durchtränkt ist. Das aus den Melassen oder Syrupen abgeschiedene Rohsaccharat überlässt man nun nach seiner Entnahme von den Absaugefiltern (Nutschen) oder aus den Filterpressen, Schleudern o. dgl. der Abkühlung ohne jeglichen Wasserzusatz und laugt es nach etwa 24 Stunden in einer Reihe geeigneter Auslaugeapparate mit kaltem Wasser in systematischer Weise so aus, dass das Wasser in dasjenige Auslaugegefäss, welches in der Auswaschung am weitesten vorgeschritten ist, eintritt, während die entstehenden Lösungen der Reihe nach von einem Auslaugegefäss zum anderen übertreten, um aus dem letzten Gefäss der Reihe, welches kurz vorher mit ausgekühltem Saccharat frisch gefüllt war, in der Form einer Zweidrittel-Saccharatlösung abzufliessen. Zu dieser Auslaugung nach dem Gegenstromprincip kann man irgend eines der Systeme bekannter offener oder geschlossener Auslaugeapparate benutzen, wie sie bei der Maceration, Diffusion, Elution o. dgl. in Anwendung sind. Man kann diese Apparate so füllen, dass man Kasten mit Siebböden einsetzt, in welche man das abgekühlte Saccharat einlegt; man kann aber auch das zerbröckelte Saccharat wie bei der Elution in Elutoren einfüllen, um es auszulaugen. Wählt man Einsatzkasten mit Siebböden, so kann es auch zur besseren Raumausnutzung zweckmässig sein, dem auszulaugenden Saccharat eine bestimmte Form, z. B. die von Ziegeln o. dgl., zu geben. Dies geschieht leicht mit Hilfe einer Ziegelmaschine, in welche man das von den Absaugefiltern entnommene, noch warme Saccharat einträgt. Die so erhaltenen Ziegel lässt man dann erkalten und füllt damit die Einsatzkasten. Man kann aber auch aus dem den Absaugefiltern entnommenen, noch warmen und plastischen Saccharat mittels besonderer Formen segmentartige Blöcke herstellen, welche nach ihrer Auskühlung in Centrifugen eingesetzt, dieselben genau ausfüllen und hier ausgeschleudert und mit Wasser bis zur Erschöpfung an löslichem Saccharat ausgedeckt werden. Immer erhält man einerseits eine Lösung, welche auf 1 Mol. Zucker annähernd stets $^2/_3$ Mol. Strontiumoxyd enthält, während andererseits 1,5 Mol. des ursprünglich vorhandenen Strontiumoxydes als Krystalle, $H_2SrO_2.8H_2O$, in der Form der angewendeten Stücke oder Ziegel als zusammenhängende Massen in den Auslaugegefässen zurückbleiben. Aus der erhaltenen Lösung des Zweidrittel-Saccharates, welche eine hohe Concentration (meist 23 bis 25° Brix entsprechend) besitzt, scheidet sich nach längerem Stehen Strontianmonosaccharat in Form weisser, blumenkohlartig wachsender Massengebilde aus. Dieses Monosaccharat bildet sich auch häufig neben den Strontiankrystallen bei der früher erörterten alten Methode der Saccharatzerlegung. Seine Bildung tritt bei geregeltem Verlaufe der Auslaugung in der Auslaugebatterie nicht ein, wohl aber dann, wenn aus irgend welchem Anlass die Batterie längere Zeit sich selbst überlassen bleibt. Das Monosaccharat zeigt sich alsdann in denjenigen Auslaugegefässen, welche die concentrirte Lösung des Zweidrittel[illegible]s

enthalten. Da es unter Umständen die Leitungsröhren von einem Auslaugegefäss zum andern verstopfen könnte, so umgeht man bei Betriebsstockungen seine Entstehung dadurch, dass man die concentrirten Laugen aus den betreffenden Gefässen durch Verdrängung mit dünneren Laugen oder durch Wasser herausschafft. Im Uebrigen löst sich das weisse Monosaccharat, falls es sich einmal gebildet haben sollte, bei fortschreitender Auslaugung in den nachfolgenden dünneren Laugen allmählich wieder auf.

Ueber die Zusammensetzung des Strontiumsaccharates, welches sich beim Kochen von Rohrzucker mit Strontianlösung in dem Verhältniss von 1 Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf etwas mehr als 3 Mol. SrO_2H_2 bildet, hat H. Landolt[1]) Versuche gemacht, um festzustellen, ob dem so entstehenden Niederschlag die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.3SrO$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO$ zukommt. Es ergibt sich daraus mit Bestimmtheit, dass der beim Kochen einer Zuckerlösung mit Strontiumhydrat entstehende Niederschlag, selbst wenn mehr als 3 Mol. Strontian auf 1 Mol. Zucker genommen werden, immer die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO$ besitzt. — P. Degener[2]) gelangte zu demselben Resultate.

Nach Bittmann[3]) ist das Strontianverfahren auch in Waghäusel und von der Dessauer Raffinerie in Zytyn, Volhynien in Anwendung. In Dessau selbst wurde es vor 10 Jahren durch M. Fleischer und H. Kücken eingeführt. Jetzt hat die Dessauer Raffinerie in Rosslau eine Fabrik zur Verarbeitung von Cölestin gebaut, um die nöthige Menge Strontiumhydrat zur Verfügung zu haben. — Die nach Zerlegung des Strontiumsaccharates mit Kohlensäure erhaltene Zuckerlösung geht über Knochenkohle und wird in Dessau dann zu Raffinadefüllmasse eingekocht. Die Regeneration des Strontians nimmt sowohl räumlich, wie ihrer Schwierigkeit nach, weitaus die grössere Hälfte des ganzen Verfahrens in Anspruch. Dessau hat sehr lange damit gekämpft, die richtige Art zu finden, nach welcher der ausgefällte kohlensaure Strontian wieder in Aetzstrontian verwandelt werden kann, und ist im Laufe der Jahre zu einem vollkommen ausgebildeten System gelangt. Der Carbonatschlamm, der mittels Filterpressen abgeschieden ist, wird unter Zusatz von Sägemehl u. s. w. zu Steinen geformt und letztere in Gasöfen geglüht. Man erhält eine Glühmasse, welche ein wasserfreies Strontiumoxyd darstellt. Diese Glühmasse wird ausgelaugt, die Lösung gelangt in Krystallisationsgefässe und krystallisirt hier aus. Die Lauge, welche fabrikmässig dargestellt wird, enthält kochend ungefähr 30 Proc. Aetzstrontianhydrat und lässt bei der Abkühlung etwa 28 Proc. dieser Verbindung fallen. Die Krystalle werden in der Fabrikation zur Melasseescheidung verwendet. In ähnlicher Weise, wie das Carbonat regenerirt wird, findet in den Kammeröfen auch die Aufschliessung des Strontianits

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 325.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 328.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 560.

auf Aetzstrontian statt. Der Verlust an Strontian beträgt für 100 Th. Melasse 6 bis 8 Th. — Reichardt bemerkt in Anschluss hieran, dass die Melasse hochpolarisirende Bestandtheile enthält, dass daher die Ausbeuteangaben durch die Entzuckerungsverfahren sehr unsicher seien.

Zur Scheidung der Rübensäfte kann man nach C. Scheibler in Berlin (D. R. P. Nr. 19 899) das in der Siedhitze ausgeschiedene Strontiumsaccharat direkt, oder die daraus nach Trennung des auskrystallisirten Strontiumhydrates erhaltene Zuckerstrontianlösung verwenden. Die Scheidung kann durch Aufkochen mit nachfolgender Kohlensäuresaturation geschehen, oder durch Kochen unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure. Man kann auch bei der Scheidung mit gleichzeitiger Saturation das Einleiten der Kohlensäure nur in beschränktem Maasse vornehmen, wobei der Saft eine starke Strontianalkalinität behält, welche dann erst nach der Entfernung des Schlammes durch eine Nachsaturation beseitigt wird. Man trägt entweder das Strontiumsaccharat in den erwärmten Saft ein, oder verwendet dazu die nach Trennung der Strontiankrystalle erhaltene Lösung. Der abgeschiedene Strontianschlamm wird mit Sägemehl, Kohlengruss u. dgl. zu Ziegeln geformt, geglüht und auf Strontian verarbeitet oder zunächst der trocknen Destillation unterworfen, zur Gewinnung von Ammoniak, Theer und brennbaren Gasen. Die organischen Säuren, Eiweis, Pectin u. dgl. sowie die etwaigen Zusätze verbrennen beim Glühen zunächst und der entstandene kohlensaure Strontian geht dann bei weiterem Glühen in Aetzstrontian über. Der immer nur in geringer Menge vorhandene schwefelsaure Strontian geht in Schwefelstrontium über, welches beim späteren Auflösen zerfällt und seinen Schwefel an das dem Rübensaft und den etwaigen Zusätzen entstammende Eisen und Mangan abgibt. Die aus dem Rüben- oder Pflanzensaft in den Scheideschlamm übergegangene Phosphorsäure findet sich nach wie vor in den gebrannten Massen als Strontiumphosphat wieder. Aus der erhaltenen Lösung wird in bekannter Weise Strontiumhydrat gewonnen, der Löserückstand wird zur Entfernung der Phosphorsäure mit Alkalicarbonat behandelt, mit Wasser gewaschen und nun durch Glühen in Hydrat übergeführt. Um den Verlust an Düngestoffen beim Glühen des Strontianschlammes zu vermeiden, kann man die Rübensäfte zunächst in der herkömmlichen Weise mit Kalk scheiden, um Kalkschlamm als Dünger zu gewinnen, und dann erst die hierbei erhaltenen filtrirten Säfte einer zweiten Scheidung und Nachsaturation mit den Strontiumsaccharaten unterwerfen. Eine Filtration der Säfte über Knochenkohle soll bei diesem Verfahren nicht erforderlich sein.

Kalkverfahren. Bei dem Mischapparat für Melassekalk, von F. Dippe in Schladen (*D. R. P. Nr. 16 418) befindet sich in einer drehbaren Trommel eine Anzahl von Walzen mit eingedrehten Nuten, so dass der hervorragende Theil der einen Rolle in die Nut der anderen greift. Bei der Drehung der Trommel drehen sich auch die Walzen, verändern jedoch ihre L[illegible] wesentlich, sie wirken

drückend auf den inneren Umfang der Trommel und zerreibend an ihren Oberflächen, so dass eine vollkommene Mischung des Kalkes mit der verdünnten Melasse erzielt wird.

Bei der Maschine zum Zerkleinern von plastischem Melassekalk, Disgregator genannt, von J. Brandt und G. W. v. Nawrocki in Berlin (D. R. P. Nr. 16 412) sind auf einer Scheibe *A* (Fig. 198) Messerkasten *p* seitlich angeschraubt. Zur stetigen Annäherung der Melassekalkblöcke an die Schnitzelscheibe dient der Vorschiebungsapparat *B*, welcher durch zweckmässige Uebertragung der bewegenden Kraft den plastischen Melassekalk (J. 1881. 688) in dem Maasse den Messern zuführt, als die jedesmal abgeschnittenen Schnitzel dies erfordern. Die zu zerkleinernden Blöcke werden in einen gusseisernen Kasten *d* eingelegt und durch einen genau eingepassten Schiebeklotz, der mit der Zahnstange *f* verbunden ist, mit gleichmässigem Druck an die Scheibe angepresst. Dabei wird die Zahnstange durch Getriebe *ghi* vorgeschoben. Die Arretirung *t* schleift an das Zahnrad *g*, sobald die grösstmöglichste Annäherung des Schiebeklotzes an die Schnitzelscheibe erreicht ist. Durch die Ausrückung der Klauenkupplung kommt der ganze Vorschiebungsapparat in Stillstand, und wird nunmehr durch Handbetrieb einer Kurbel der Klotz wieder zurückbewegt. — J. Fritsche in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 19 894) construirte hierfür eine durch ein Gewicht wirksame Vorschiebevorrichtung, sowie eine selbständige Ausrückung.

Fig. 198.



Eine Dampfhaube an Elutoren construirte F. Dippe in Schladen (*D. R. P. Nr. 17 434).

Die Wirkung einer Behandlung der Melasse mit Kalk oder mit Soda vor der Elution untersuchte J. de Grobert[1]). Eine schon mehrfach nach dem Manoury'schen Verfahren behandelte Melasse (I), dieselbe nach der Behandlung mit 5 Proc. Kalk unter dem Druck von 2 Atmosphären und während 2 Stunden, mit darauf folgender Entfernung des freien Kalkes (II) und diese nach Zusatz von 1 Proc. Soda hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Zucker	48,60	49,25	50,71
Alkalien	4,68	5,51	6,12
Kalk in Verbindung mit Schwefelsäure	0,21	0,21	0,12
organ. Säuren	0,25	0,31	0

1) Journ. de fabr. de sucre 23 Nr. 20 u. 27; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 990.

		I	II	III
wefelsäure		0,30		
lor		0,40	1,02	1,02
petersäure		0,32		
sser		27,00	26,38	22,08
ganische Stoffe	in Kalkverbindung	1,57	1,95	0
	Saccharin	1,23	0,96	0,96
	Unbestimmt	14,69	14,43	19,00
inheit		66,5	66,9	65,0

Hierbei wurde der Zucker polarimetrisch und mit Kupferlösung stimmt; die Zahlen der Tabelle sind die auf letzterem Wege erhaltenen. ie Polarisation gibt offenbar eine zu hohe Zahl, wie sich aus Folgendem gibt:

	I	II	III
Polarisation	50,20	50,50	51,96
Kupferprobe	48,60	49,25	50,71
Unterschied	1,60	1,25	1,25

Die untersuchten Stoffe enthielten somit eine rechtsdrehende Sub- nz, welche nicht nach der Inversion auf die Kupferlösung wirkt. rf. berechnet sie als Saccharin aus dem Unterschied zwischen der larisations- und der Inversationsbestimmung abgeleitet; das Drehungs- rmögen des Saccharins $a j = 93{,}5^0$. Die Gegenwart des Saccharins oftmals eluirten Melassen ist nicht auffallend; sie erklärt sich aus der ederholten Einwirkung des Kalkes im starken Ueberschuss auf geringe ngen Invertzuckers, die auch bei alkalischer Arbeit stets in den brikationsprodukten vorkommen. Möglicherweise ist in dem vor- genden Falle diese Einwirkung dadurch begünstigt worden, dass die treffende Fabrik die dritte Saturation mit Schwefelsäure bewirkt. e Melasse enthält einen die Kupferlösung reducirenden Körper, der er kein Invertzucker ist; derselbe scheint in frisch abgeschleuderter elasse in grösserer Menge vorzukommen als in alter. So wurde im cember 1881 von dieser reducirenden Substanz 1,60, im folgenden April derselben nur noch 0,75 Proc. gefunden, wonach sich dieser Stoff mählich in einen nicht reducirenden zu verwandeln scheint. Beim chen mit Kalk verschwindet er gänzlich, denn die Melassen (II) und I) enthalten nichts davon. Der Kalk hat nur eine unbedeutende Menge chsalze gebildet, was aus der vielfachen Berührung dieser Melasse t einem Kalküberschuss erklärlich ist. Ausserdem aber wurde be- achtet, dass die Bildung von organischen Kalksalzen bei der Elution uptsächlich von der Dauer der Berührung zwischen Kalk und Melasse hängt, dass z. B. der Gehalt an organischsaurem Kalk des gereinigten ckerkalkes im Verhältniss zur Dauer der Destillation in den Elutoren nimmt. In der Melasse (III) hat die Behandlung mit Soda die Kalk- ze fast gänzlich in Natronsalze umgesetzt. Die kräftige Behandlung r Melasse mit Kalk und Soda hat keinen nachtheiligen Einfluss gehabt, ndern vielmehr den Zweck erfüllt, die unlöslichen organischen Kalk- ze in lösliche Natronsalze umzusetzen. Es fragt sich nur, ob diese

Wirkung eine dauernde ist, und ob der aus Melasse (III) darg
Zuckerkalk in Folge der Behandlung unter Druck demjeni
Melasse (I), die wie gewöhnlich in der Luftleere gekocht war, vorz
ist. Nach folgenden Analysen ist die Reinheit nicht viel höhe
der Zuckerverlust ist geringer (Reinigungsquotient nenn
die Zahl, welche man erhält, wenn man den verlorenen Zucker i
des ursprünglichen durch die Erhöhung der Melasseneinheit d
er stellt also den Zucker dar, den man verlieren muss, um die R
der Melasse um 1 zu erhöhen und bildet die Vergleichszahl für
zielten Produkte). In diesem Falle ist der Zucker durch Kupfe
bestimmt worden; die Polarisation liefert viel höhere Ziffern. Di
heit würde nach der Polarisation 90,5 für *A* und 88,4 für *B* sei
der Untersuchung der Waschalkohole findet das Gegentheil statt:

Zuckerkalk	A. Aus Melasse 3, im Laboratorium mit Alkohol gewaschen und saturirt		B. Aus Melasse 1 Luftleere gearb im Laboratori Alkohol gewa und saturi	
	Auf 100 Saft	Auf 100 Zucker	Auf 100 Saft	Au Zu
Zucker	30,15	100,00	24,35	10
Kali, Natron	0,69	2,28	0,46	
Organischer Kalk	0,45	1,49	9,30	
Wasser	63,55	„	70,22	
Organische Stoffe: an Kalk gebunden . .	2,83	9,40	1,89	
Organische Stoffe: Saccharin	2,30	7,62	1,54	
Organische Stoffe: Unbestimmt	0,03	0,09	1,24	
Wirkliche Reinheit	82,6		81,7	
Zuckerverlust	11,4 Proc. d. ursprüngl.		15,5 Proc. d. urs	
Reinigungsquotient	0,70		1,02	

Die Polarisation liefert hier stets geringere Zahlen als die K
probe. Im vorliegenden Falle fand Verf. z. B. für

	Waschalkohol von A	Waschalkohol von B
Zucker, durch Polarisation . . .	6,00	8,40
Zucker, durch Kupferlösung . .	7,30	10,50

Dies ist immer der Fall: es sammeln sich im Alkohol linksdre
Stoffe an, welche nach der Inversion nur wenig auf Kupfer w
(Metapectinsäure und Arabinsäure). In beiden Zuckerkalken *A*
sind die Kalksalze wieder zum Vorschein gekommen, es ist also in
Beziehung die Wirkung der Soda Null. Unter dem Einfluss der Ma
wirkung kann ein grosser Ueberschuss an Kalk die organischen N
salze zersetzen und wieder unlösliche Kalksalze entstehen lassen, d
dann im saturirten Saft um so leichter auflösen, je weniger Amm

zugegen ist. Bei frischen, noch nicht eluirten Melassen enthält der Zuckerkalk stets bemerkliche Mengen Ammoniak und man findet dann nur Spuren von Kalk in den Säften, wenn die Arbeit eine normale ist. Aber im vorliegenden Falle war die Ammoniakentwickelung kaum wahrnehmbar und sämmtliche Kalksalze gehen in die Säfte über. Verf. glaubt, dass die Vorbereitung der Melasse durch Kalk und Soda im Princip eine rationelle ist, da sie den Uebergang der Eiweissstoffe in die Waschalkohole erleichtert. Allein der Einfluss auf die Zersetzung der organischsauren Kalksalze ist ein unbefriedigender, ausser wenn eine gewisse Menge Ammoniak zugegen ist, welche die Fällung der Kalksalze begünstigt, wie dies bei der gleichzeitigen Verarbeitung des Zuckerkalkes mit Rüben der Fall ist. Die Vorbereitung der Melasse mit Kalk und Soda scheint ihm empfehlenswerth, wenn sie im richtigen Verhältniss und während der Rübenarbeit geschieht. Bei der direkten Arbeit jedoch und namentlich mit schon stark eluirten Melassen ist die Behandlung mit Kalk ganz überflüssig, und man thut besser, sich auf einen Zusatz von Soda zu beschränken, um hauptsächlich die Löslichkeit der Eiweissstoffe im Alkohol zu befördern.

Bei seinen Versuchen über Invertzucker haltige Melassen wurde aus einer Melasse mit

Zucker	45,70
Invertzucker	2,73
Organischer Kalk	0,88
Reinheit	59,3

körniger Zuckerkalk dargestellt und dieser mit 42grädigem Alkohol ausgewaschen, der etwa 0,3 Kilogrm. kohlensaures Natron im Hektoliter enthielt:

Zucker	21,76
Reducirender Zucker	Spur
Trockensubstanz	23,20
Organischer Kalk	1,12 auf 100 Zucker.

Es ist also auf diesem Wege eine sehr hohe Reinheit und eine sonst nicht wahrnehmbare Verminderung der Kalksalze erreicht worden. Zucker wurde 34 Proc. verloren, allein im Grossen, mit einer Elutionsbatterie, wird dieser Verlust sehr viel kleiner sein. In diesem Falle musste auf eine bestimmte Menge Melasse 9 Volumen Alkohol durchgehen, während sonst 4 genügen.

Aus den Versuchen von P. Degener[1]) über den Einfluss der Chloride der Alkalien und Erdalkalien auf die Ausfällung des Kalksaccharates beim Erhitzen ergibt sich, dass 3basisches Kalksaccharat nur aus mit Kalk gesättigter Zuckerlösung fällt. Sind die Lösungen nicht gesättigt, so fallen stets mehr basische Saccharate, bez. mehr Kalk, als einem 3basischen entspricht. Dieselbe Zuckerkalklösung lässt, mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt, Saccharate von ver-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 634.

schiedener Zusammensetzung fallen. Grosse Mengen zugesetzter Chloride erschweren in allen Zuckerkalklösungen die Auscheidung der Saccharates in der Reihenfolge: Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorkalium. Geringe Mengen sind nicht hinderlich, sie wirken sogar förderlich in den fast oder ganz mit Kalk gesättigten Lösungen auf die Ausscheidung eines normalen Saccharates. Ein 3basisches Saccharat wird somit nur unter ganz bestimmten Bedingungen durch Erhitzen von Zuckerkalklösungen erhalten. Weniger als 3basische Saccharate kommen kaum vor. Auf die Mehrausscheidung von Kalk in den ungesättigten Lösungen wirkt ein Ueberschuss an Zucker, während man doch annehmen sollte, dass der Zuckerüberschuss die Entstehung mehrbasischer Saccharate hindern müsse. Dieser Zuckerüberschuss wirkt aber auf die Kalkausscheidung eher förderlich als hindernd; dagegen beeinträchtigt er die Ausfällung des Zuckers selbst in sehr hohem Maasse. Die Chloride wirken im Allgemeinen ähnlich, besonders das Chlornatrium und Chlorkalium bezieh. das Chlorbaryum, während Chlorcalcium und Chlorstrontium in derselben Richtung aber viel energischer wirken. Ihr die Zucker- und Kalkauscheidung hindernder und die Entstehung mehrbasischer Saccharate fördernder Einfluss ist am grössten in den mehr ungesättigten Lösungen und verschwindet allmählich in den mit Kalk gesättigten. Auffallend ist die Thatsache, dass in den vollkommen mit Kalk gesättigten Zuckerlösungen geringe Mengen von Chlornatrium, Chlorcalcium bezieh. Chlorbaryum die Ausscheidung eines normal zusammengesetzten Saccharates fördern. Die mit Substitution arbeitenden Zuckerfabriken müssen danach auf eine vollkommene Sättigung ihrer Melassen mit Kalk vor der Ausfällung achten und wird es künftig vielleicht möglich sein, durch gewisse Umsetzungen der Melasse bezieh. auch durch Hinzufügung gewisser Salze die Menge der ausgeschiedenen Saccharate zu erhöhen. Aehnliches dürfte auch für die mit Strontian arbeitenden Fabriken gelten.

Die unbestimmbaren Verluste in der Elution untersuchte E. Kuthe[1]). Er findet, dass bei der Darstellung des Zuckerkalkes nach den Verfahren von Sostmann, Drevermann und Scheibler-Seyfferth kein unnachweisbarer Zuckerverlust entsteht, dass also die Summe des Zuckers im Zuckerkalk und in der Lauge gleich dem in der angewandten Melasse enthaltenen Zucker ist (vgl. J. 1881. 692).

Aus den diesbezüglichen Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins für die Rübenzuckerindustrie[2]) ist noch hervorzuheben, dass Siegert für das Substitutionverfahren die Aufstellung von Kalkpressen zur Trennung des Kalküberschusses in den Laugen für eine der wesentlichsten Verbesserungen hält, indem sich dadurch der Zuckerverlust wesentlich reducirte und auch die Saturation durch Zuführung

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 730.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 551.

alkärmerer Saccharate entlastet wurde. Von weiteren, neben den viel-
achen technischen und maschinellen Vereinfachungen und Verbesserungen
st zu nennen der verminderte Tücherverbrauch durch Verstärkung der
Filterpressenrahmen in den Saccharatfilterpressen und die Aufstellung
von Röhrencalorisatoren zur Ausnutzung der abgehenden Wärme in den
Mutterlaugen. Wie bekannt, ist in der Substitution ein ganz beträchtliches
Flüssigkeitsquantum zu bewegen, zur Siedehitze zu erwärmen und wieder
auf die ursprüngliche Temperatur von 13—19° abzukühlen. Dies hat
auf den Gedanken geführt, die Wärme der siedend heissen Mutterlauge
der Filterpressen nutzbar zu machen. Das ist auch insofern gelungen,
als jetzt durch blosse Aufwendung des Retourdampfes der Betriebsdampf-
maschine der Substitution fast kostenlos die Lauge bis zu Fällungs-
temperatur angewärmt wird. Eine der wesentlichsten Verbesserungen
aus der letzten Zeit ist die, dass es gelungen, die Saccharate durch ge-
eignete mechanische Vorrichtungen bis zu einer Reinheit darzustellen,
die der des Rohzuckers I. Produktes beinahe gleichkommt. Trotzdem,
dass die Menge des Waschwassers gegen die bisher verwendete auf die
Hälfte reducirt ist, gelingt es dennoch, Quotienten von 97 und 98 und
darüber zu erzielen. Die aus diesen Saccharaten erzeugten Füllmassen
haben eine so hohe Reinheit und so geringen Aschengehalt, dass die
Ausbeute aus diesen Produkten selbstverständlich auch eine sehr hohe
sein muss. Der Aschengehalt der aus diesen Produkten dargestellten
Füllmasse wechselte zwischen 2 und 2,8 Proc. In Folge dieser Ver-
besserung erscheint dieses Verfahren von allen den Melasseentzuckerungs-
verfahren, die mit Anwendung von Kalk arbeiten, als das lebensfähigste.
Siegert hat bei einer mehrmonatlichen getrennten Arbeit ersehen, wie
wenig die Quotienten selbst von 88 bis 89 in den Saccharaten im Werthe
anzuschlagen sind, denn die Ausbeute aus solchen Füllmassen vom Quo-
tient 90, dargestellt aus Saccharaten, bleibt doch sehr zurück hinter
einer normalen Rübenfüllmasse von gleichen Quotienten, so dass, wenn
man heute mit Saccharatquotienten rechnet, man dieselben niemals in
der Höhe veranschlagen darf, wie man das vielleicht bisher zu thun ge-
wöhnt war. Es hat sich ferner durch eine Reihe von Untersuchungen
gezeigt, dass die scheinbaren Quotienten von den wirklichen Quotienten
sehr abweichen, so dass man den wirklichen Quotienten stets noch um
2 bis 3 Proc. höher veranschlagen kann als den scheinbaren. Ausserdem
hat er bei der durch längere Zeit durchgeführten getrennten Arbeit ge-
funden, dass die Ausbeuteberechnung, wie sie bisher üblich war, aus der
Differenz der Verluste zum Zucker, der durch die Melasse eingeführt
wurde, nicht die richtige ist, denn man muss hierbei ebenso gut mit nicht
nachweisbaren Zuckerverlusten rechnen, wie in der Rübenzuckerfabrik.
— Auch v. Lipmann hebt hervor, dass man es jetzt vollständig in der
Hand hat, Saccharate von einer Reinheit zu erzeugen, wie sie etwa Roh-
zucker von 96 Polarisation, zur Kläre au[illegible] zeigt. Diesen Fortschritt
kann man als ganz ausserordentlich b[illegible] n es ist dadurch ein
Problem gelöst, welches a[illegible] zigen Verfahren,

nämlich dem Strontianverfahren vorbehalten war. Dieses Verfahren allein war bis heute im Stande, solch hohe Reinheiten herzustellen, jedoch unter Anwendung eines sehr kostbaren Materials, über dessen unbeschränktes Vorhandensein die Akten auch noch nicht endgültig geschlossen sind. Man kann heute sagen, dass nach diesen neuesten Verbesserungen das Substitutionsverfahren vollkommen dieselben Resultate wie das Strontianverfahren erreichen kann, und zwar mit bedeutend geringerer Regie und mit Anwendung eines Materials, des Kalkes, das zu jeder Zeit in beliebigen Mengen zur Verfügung steht und keinen besondern Werth besitzt, der es nöthig machte, es zu regeneriren (vgl. J. 1881. 682).

Nagel hebt hervor, dass man bei dem Manoury'schen Verfahren die Melasse möglichst concentrirt nehmen müsse. Auf 100 Zucker sind 70 Kalk zu verwenden (vgl. J. 1880. 597).

Eissfeldt hat gefunden, dass wenn man nach seinem Verfahren (J. 1881. 693) wenig mehr als das theoretisch nöthige Gewicht von Kalk mit Wasser löscht, den Zeitpunkt wahrnimmt, wo der Kalk im Löschen begriffen ist, eher noch eine Kleinigkeit früher die Melasse zusetzt, der Zucker vollständig an Kalk gebunden ist, wie die sehr geringen Zuckerverluste, die seine Methode bei der Auslaugung nachweist, ergeben.

Nach W. Gundermann in Heilbronn (D. R. P. Nr. 17919) wird 1 Th. Melasse gewöhnlicher Concentration in 1,3 bis 2 Th. Spiritus von 30 bis 60° Tr. gelöst (je grösser der Alkoholgehalt der Lösung, desto grösser die Wirkung); dieser Lösung wird eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorstrontium oder Chlormagnesium zugefügt, so dass auf 100 Melasse 3 bis 6 Proc. der betreffenden Chlormetalle kommen. Die Mischung kann auch in der Art bewerkstelligt werden, dass zuerst die Lösung der Chlormetalle der Melasse beigemischt und dann der Spiritus zugefügt wird. Nach Umrühren des Gemisches entsteht sofort ein Niederschlag, bestehend aus den Verbindungen der organischen Säuren mit den betreffenden zugefügten Metallen Calcium, Strontium oder Baryum. Wendet man Chlormagnesium an, so muss der Lösung eine dem Chlormagnesium äquivalente Menge Aetzkalk zugefügt werden, da die Magnesia mit den organischen Säuren nicht so schwer lösliche Verbindungen eingeht, als dass dieselben sich ausscheiden könnten. Filtrirt man den so entstandenen Niederschlag von der Flüssigkeit ab und lässt geringe Mengen Kohlensäure durch die klare Flüssigkeit emporsteigen, so scheidet sich ein weiterer Niederschlag von organischen Baryt-, Strontian- oder Kalkverbindungen ab. Beide Niederschläge lösen sich jedoch in überschüssig zugesetzter Kohlensäure allmählich wieder auf, fallen aber auf Zusatz von Aetzkalk (0,2 bis 0,5 Proc. der Melasse) wieder aus. Um zu verhüten, dass eine Lösung der gefällten Salze durch überschüssige Kohlensäure eintritt und um die Operationen der Fällung zu vereinfachen, fügt man der Mischung von Melasse, Chlormetallen und Spiritus sofort 0,5 bis 2 Proc. Aetzkalk zu und lässt nun so lange Kohlensäure durch die Flüssigkeit steigen, bis die stark alkalische Reaction in eine neutrale übergegangen ist; etwa durch den Kalkzusatz

gefällter Zuckerkalk wird durch die Kohlensäure wieder vollständig zersetzt und somit Zuckerverluste vermieden. Der Niederschlag wird durch Filterpressen von der Flüssigkeit leicht getrennt. Die Flüssigkeit wird durch Destillation von Spiritus befreit und wenn nöthig, durch Eindicken im Vacuum auf die nöthige Concentration gebracht, so dass der Zucker auskrystallisiren kann; längere Erwärmung befördert die Krystallisation des Zuckers. Vor der Ausscheidung des Zuckers krystallisiren grosse Mengen Chlorkalium und Chlornatrium aus, die man zuerst entfernt. Die so gereinigte Melasse kann man in verdünntem Zustand über Knochenkohle filtriren und dadurch weiter reinigen. In dem durch die Chloride erzeugten Niederschlage lassen sich besonders Glucin- und Apoglucinsäure, sowie auch Glutaminsäure in grösseren Mengen nachweisen (vgl. J. 1881. 694).

Nach einem ferneren Vorschlage (D. R. P. Nr. 19091) wird zu einer wässrigen Lösung der Melassen eine Mischung von saurem phosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium in wässriger Lösung zugefügt und gut gemischt, darauf Aetzkalk in Form von Kalkmilch so lange der Mischung zugesetzt, bis die Lösung geringe Alkalinität besitzt. Dem entstandenen Niederschlag von basischphosphorsaurem Kalk, der die durch Chlorcalcium gebildeten organischsauren Kalksalze mit niederschlägt, kann man entweder sofort durch Filterpressen entfernen oder den in der Mischung noch vorhandenen Aetzkalk erst durch Kohlensäure fällen und dann den Niederschlag entfernen. Die klare, gereinigte Melasselösung wird dann weiter behandelt. Den sauren phosphorsauren Kalk in Verbindung mit Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von Knochenkohle oder mineralischen Phosphaten irgend welcher Art in käuflicher Salzsäure. Ebenso wie die Kalksalze können auch die Magnesia-, Baryt- und Strontiansalze verwendet werden.

Nach Sostmann[1]) geschieht die Gundermann'sche Vorreinigung der Melasse jetzt in folgender Weise: In ein mit Rührwerk versehenes Gefäss werden 5000 Liter 80er Spiritus gefüllt und laufen dazu 5000 Kilogrm. Melasse, sowie eine Lösung von 100 Kilogrm. Chlorcalcium in Wasser und 25 bis 50 Kilogrm. Kalk in Form von alkoholischer Kalkmilch aus der Kalklöschmaschine. Dieses Gemisch wird so lange mit Kohlensäure saturirt, bis eine herausgenommene Probe der Lösung hell geworden ist, der Niederschlag sich rasch absetzt und die Lösung fast neutral und leicht filtrirbar ist. Hierbei scheidet sich kohlensaurer Kalk in Verbindung mit Gummi, Farbstoff und allen denjenigen, Salzen aus, welche in mittelstarkem Weingeist unlöslich sind. Man hat nun, nachdem der Niederschlag durch Filterpressen entfernt ist, eine gereinigte Melasselösung, aus welcher Kalk nur noch Zuckerkalk auszufällen vermag. Diese Lösung läuft aus den Filterpressen direkt in das Rührwerk; der in den Pressen aufgenommene Schlamm wird mit Spiritus abgesüsst, um den Zucker zu entfernen. Der Absüsser geht zur Melasselösung, so

1) Deutsche [illegible]

lange noch Zucker darin ist. Dann wird der Spiritus wieder mit Wasser ausgewaschen und diese Lösung abdestillirt. Die im Rührwerke befindliche Kalkmilch und gereinigte Melasselösung werden unter fortwährendem Rühren vermittels der Kühlerpumpe durch einen Kühler und zurück in das Rührwerk gepumpt, bis die Temperatur unter 25° gekommen ist. Hierbei scheidet sich der Zuckerkalk fast vollständig aus, so dass in einer abfiltrirten Probe nur 0,5 bis 1,5 Proc. Zucker ist. Dieses Abkühlen dauert je nach der Grösse des Kühlers 4 bis 8 Stunden. Das abgekühlte Gemisch wird nunmehr mittels der Presspumpen in die Pressen gedrückt und geht das nicht aufgenommene Gemisch durch ein Sicherheitsventil zurück in das Rührwerk. Sobald die Presse mit Zuckerkalk gefüllt ist, wird das betreffende Ventil geschlossen und beginnt alsdann die Auslaugung, und zwar zuerst mit Halblauge, einem Gemisch von Mutterlauge mit Spiritus, welche man als intermediäres Produkt der Auslaugung erhält und welche 10 bis 12° Tr. spindelt. Hierbei wird zuerst die in den Presskuchen befindliche Lauge weggedrückt und findet hiernach eine Auslaugung durch die Halblauge statt, indem die Spindel von den Graden der Mutterlauge — 25 bis 30° Tr. — allmählich heruntergeht bis auf 0° Tr., oder sogar auf Brix. Dann steigt die Spindel wieder auf 10—12° Tr., als diejenigen Grade, welche die eingedrückte Lauge hat. Die abgehende Mutterlauge wird bis etwa 15° Tr. zur Destillation genommen; die dann folgende gemischte Lauge bildet die sogenannte Halblauge. Diese Operation dauert 15 bis 20 Minuten. Die Auslaugung mit 35° Spiritus, welche nun folgt, dauert etwa 10 Minuten und wird solange fortgesetzt, bis die abgehende Lauge etwa 30° Tr. spindelt; von 15 bez. 20° Tr. an geht der fast reine Spiritus zurück zur Kalklöschmaschine zum Löschen des Kalkes. Nachdem das Ventil zum Eindrücken des Spiritus geschlossen ist, wird vermittels comprimirter Luft der Spiritus aus den Kuchen entfernt. Die Luft wird in den Luftentgeister geleitet, während der noch abgedrückte Spiritus durch eine Posaune in das Spiritus-Mischgefäss zurückfliesst. Jetzt wird die Presse geöffnet, nachdem vorher das Luftventil geschlossen und der Druck in der Presse nach dem Luftentgeister entfernt ist. Die Zuckerkalkkuchen fallen in die unter den Pressen befindlichen Trichter und werden mittels Schnecke in eine der Kalkmilchblasen transportirt. Nachdem hier die letzten Spuren Spiritus verflüchtet sind, wird die erhaltene Zuckerkalkmilch vermittels Pumpe in die Scheidepfannen befördert. — Das Verfahren soll sich bewähren.

Nach E. Passburg in Petersburg (Oesterr. P. v. 24. Dec. 1881) wird die Melasse mit Wasser auf 30 bis 36° Balling verdünnt und mit 60 bis 90 Th. Kalk auf 100 Melassezucker 8 bis 16 Stunden langsam zusammengerührt. Nun wird mit Spiritus gemischt und die angeblich alle Nichtzuckerstoffe enthaltende Flüssigkeit von dem Zuckerkalke abgeschleudert.

J. B. M. Closson in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 1470) will das aus der Melasse gebildete Kalksaccharat mit Chlorbaryum zersetzen, den gefällten Zuckerbaryt aber in gewöhnlicher Weise behandeln.

G. Lustig[1]) gibt einen geschichtlichen Ueberblick über die uckergewinnung aus Melasse.

Wendland[2]) empfiehlt die Elutionslaugen zum Düngen von iben, Gurken u. dgl. —

Untersuchungsmethoden. Das specifische Gewicht er Rübe steht nach A. v. Wachtel[3]) in keiner einfachen Beziehung m specifischen Gewicht des Saftes (vgl. S. 712).

Probenahme von Rüben und Säften. Nach Versuchen n A. Le Docte[4]) über die Veränderlichkeit des Rübensaftes ergab essaft in geschlossenen Flaschen aufbewahrt:

	sofort	nach 12Stunden	nach 24Stunden	nach 40Stunden	nach 47Stunden
ucker in 100 Kubikcentim.	10,76	10,76	10,71	9,14	Unpolarisirbar
heinbare Reinheit .	78,5	78,7	78,6	67,2	

uch Diffusionsrohsaft hielt sich bei 20° in offenen oder geschlossenen aschen aufbewahrt 12 bis 18 Stunden lang völlig unverändert. Frische ibenschnitzel änderten sich erst nach 24, ausgelaugte ungepresste hnitzel nach 12 Stunden. Beim Vergleiche des Saftes von der Hackaschine und der Reibe ergab sich, dass die Hackmaschine an Zucker meren Saft liefert als die Reibe; Zuckergehalt und Reinheit sind um höher, je feiner der Brei ist. Die in nachfolgender Tabelle zusammenstellten Durchschnittsresultate der Versuche über den Einfluss des ruckes beim Auspressen des Breies ergaben, dass man sich um so ehr der wahren Zusammensetzung der Rübe nähert, je stärker man spresst.

Druck uf 1 Quadratcentim.	10 Kilogr.	25 Kilogr.	50 Kilogr.	10 Kilogr.	25 Kilogr.	50 Kilogr.
		I.			II.	
wicht des Liters . .	1049,4	1049,6	1048,1	1055,9	1055,2	1054,3
cker in 100 Kubikcentim.	10,16	10,19	10,05	11,83	11,69	11,51
heinbare Reinheit .	77,7	77,6	78,9	80,1	80,1	80,2
		III.			IV.	
wicht des Liters . .	1059,6	1059,2	1057,2	1062,8	1063,1	1061,1
cker in 100 Kubikcentim.	12,97	12,78	12,65	14,01	13,83	13,69
heinbare Reinheit .	82,4	81,8	83,7	84,6	83,1	84,9

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 6 S. 252 und 334.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 462.
3) Organ des österreich. Ver[illegible] Rübenzucker 1882 S. 758.
4) Sucrer. indig. 1882 Nr. [illegible]

G. Le Docte[1]) beschreibt eine Rübenraspel für das Laboratorium zur Controle der Diffusion (Fig. 199). Die Durchschnittsprobe der Schnitzel gelangt durch den Trichter *n* in das Innere der Trommel, wird von Schaufeln gegen die aus Drahtgeflecht gebildete Reibfläche geschleudert, um schliesslich fein zerrieben in den darunterstehenden Behälter zu gelangen.

Zur Untersuchung der Rüben empfiehlt K. Stammer[2]) die von Gschwindt u. Comp. in Karlsruhe gebaute Laboratoriumpresse (Fig. 200). Zuerst wird durch Bewegung eines Handrades die obere Schraubenspindel niedergedreht und so eine schon sehr starke

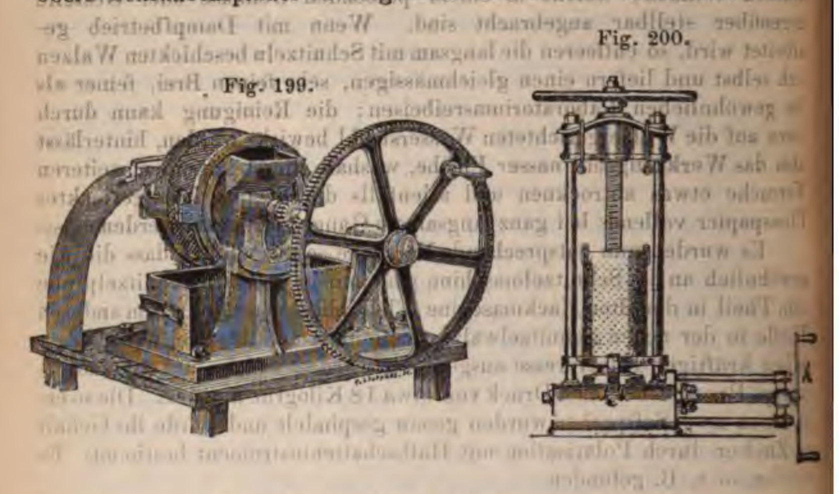


Fig. 199.

Fig. 200.

Pressung ausgeübt; dann wird an einer unten seitlich vorstehenden Kurbel *k* gedreht und dadurch ein Stempel in den Glycerinbehälter eingeschraubt, welcher den in demselben befindlichen vertical stehenden grösseren Kolben mit Presstisch durch hydraulischen Druck nach oben gegen das als Presskopf dienende verstärkte Ende der ersteren Schraubenspindel drückt und so einen Druck von etwa 300 Atm. erzeugt, der an dem angebrachten Manometer *e* jederzeit abgelesen werden kann. Der Pressraum, wie derselbe in dem durchlöcherten eisernen, verzinkten Cylinder sich darstellt, welcher unten die Mittelplatte des Presstisches genau umfasst und oben ebenso genau die Platte der Schraubenspindel aufnimmt, beträgt etwa 1300 Kubikcentim. Stammer empfiehlt einen freien Stoss von 3 oder 4 Kuchen, erhalten durch starke leinene Säckchen mit zwischengelegten eisernen Platten, herzustellen. Die Säckchen sollen auch beim Pressen nicht grössere Durchmesser als der Presstisch und -Stempel annehmen und ist es daher zu empfehlen, dieselben mit flachem runden, etwas kleineren Boden, in Cylinderform, mit niedriger

1) Rev. industr. 1882 S. 390.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 129

Wandung anzufertigen, so dass sie mit nicht zu viel Brei angefüllt, die Wandung nach der Mitte hin übergelegt, zwischen die Pressplatten passen und etwas kleiner sind als diese. Die wirksame Fläche des Presskolbens beträgt 100 Quadratcentim., so dass bei 300 Atm. am Manometer der auf die Presskuchen ausgeübte Druck etwa 55 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. beträgt.

Zur Zerkleinerung der Schnitzel empfiehlt derselbe die Schnitzelwalze von Kettler. Dieselbe besteht wesentlich aus 2 gegeneinander sich ziemlich rasch drehenden, der Länge nach tief gerippten oder gezahnten Walzen, welche in einem passenden Gehäuse oder Gestelle gegenüber stellbar angebracht sind. Wenn mit Dampfbetrieb gearbeitet wird, so entleeren die langsam mit Schnitzeln beschickten Walzen sich selbst und liefern einen gleichmässigen, sehr feinen Brei, feiner als die gewöhnlichen Laboratoriumsreibeisen; die Reinigung kann durch einen auf die Walze gerichteten Wasserstrahl bewirkt werden, hinterlässt aber das Werkzeug mit nasser Fläche, weshalb dieses vor einem weiteren Versuche etwas abtrocknen und allenfalls durch glatt durchgestecktes Fliesspapier vollends bei ganz langsamem Gange getrocknet werden muss.

Es wurden nun entsprechende Versuche so ausgeführt, dass die wie gewöhnlich an der Schnitzelmaschine genommene grössere Schnitzelprobe zum Theil in der alten Hackmaschine (Fleischhackmaschine), zum anderen Theile in der neuen Schnitzelwalze zerkleinert und der Brei mittels derselben kräftigen Hebelpresse ausgepresst wurde, welche auf 1 Quadratcentim. Pressfläche einen Druck von etwa 18 Kilogrm. ausübte. Die so erhaltenen zwei Saftproben wurden genau gespindelt und wurde ihr Gehalt an Zucker durch Polarisation mit Halbschatteninstrument bestimmt. Es wurden so z. B. gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
Hacke	(14,2) 11,5	(13,6) 11,2	(14,1) 11,4	(13,4) 11,4	(14,5) 11,9	(13,7) 10,9
Walze	(14,5) 12,1	(14,3) 11,9	(14,6) 11,8	(14,0) 11,8	(15,0) 12,4	(14,6) 11,6

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten Ballingprocente. Die Zerkleinerung ist somit von grossem Einfluss auf den Zuckergehalt des Rübensaftes. Mit derselben Presse ergaben ganze Schnitzel im Mittel 26 Proc. Saft, gehackte Schnitzel 47 Proc. und gewalzte 70 bis 72 Proc.

Es wurden ferner einzelne Rüben durch Längsschnitte in mehrere Theile getheilt und aus jedem Theil in anderer Weise der Saft gewonnen und polarisirt:

Theile derselben Rübe	Rübe I	II	III	IV	V
Gerieben	8,8	13,0	—	—	(12,9) 10,3
Ganze Schnitzel . . .	7,5	8,8	8,5	9,0	—
Gehackte Schnitzel . .	8,6	12,8	—	10,2	—
Gewalzte Schnitzel .	9,2	—	10,3	—	(13,3) 10,7

Ganze Schnitzel, welche wie erwähnt, ohnehin nur 26 Proc. Saft auch bei starker Pressung abgeben, liefern somit einen an Zucker ärmeren Saft, als jede ander[illegible]eitung. Jede einzelne Rübe liefert dann Zucker rei[illegible]nn sie am feinsten zertheilt und am

stärksten ausgepresst worden, d. h. also, derjenige Saft polarisirte am höchsten, welcher der grössten Saftausbeute entsprach. Man wird schon hierdurch darauf hingeleitet, dass der in dem Pressling noch zurückbleibende Saft unmöglich wasserhaltiger als der bereits ausgepresste sein, geschweige denn aus reinem oder fast reinem Wasser bestehen kann, wie dies behauptet ist. 6 Rüben, je $^1/_4$ von jeder zerkleinert, ergaben:

	Proc. Balling	Polarisation	Reinheit
Gerieben . .	(15,7)	13,2	85
Ganze Schnitzel .	(14,1)	11,5	81,5
Gehackte „ .	(15,4)	13,0	84,4
Gewalzte „ .	(16,0)	13,0	85

Auch die Untersuchung grösserer Durchschnittsproben bestätigte, dass die geringe Menge aus ganzen Schnitzeln zu erhaltenden Saftes überhaupt zur Untersuchung ungeeignet ist, und dass von den übrigen Zerkleinerungsarten der Walze, welche den feinsten Brei liefert, auch den höchsten Zuckergehalt ergibt. Man muss die stärkste Zerkleinerung und die höchste Saftausbeute unbedingt vorziehen, wenn man der Wahrheit am nächsten kommen will und alle bisherigen Verlustermittelungen sowie Vergleiche mit anderen Zuckerbestimmungsmethoden, welche diesen Punkt ausser Acht liessen, sind mehr oder weniger unrichtig, namentlich aber muss der Vergleich mit der Extractionsmethode und die aus der Gegenüberstellung beider Resultate abgeleitete Ansicht über Saftmenge u. s. w. in einem eigenthümlichen Lichte erscheinen, wenn man bedenkt, dass das Resultat der Zuckerbestimmung im Safte je nach der Zerkleinerung der Rüben vor dem Auspressen solche Unterschiede und Abweichungen ergibt.

Um das gegenseitige Verhältniss der Saftmengen festzustellen, welches auf die verschiedenen in Betracht gezogenen Weisen erhalten werden kann, und um den Einfluss zu erkennen, welcher dadurch auf das Resultat der Gesammt-Saftbestimmung ausgeübt wird, sind folgende Bestimmungen ausgeführt worden, aus welchen sich einerseits die Saftmengen ergeben, andrerseits die Verschiedenheiten berechnen lassen, welche die Nichtberücksichtigung des einen oder anderen Saftantheils gegenüber dem Mittel aus allen Antheilen ergibt.

I. Ganze Schnitzel von der Schnitzelmaschine gaben 900 Kubikcentim. Saft (13,0) 10,2 Pol. 78,5 R.
Der Rückstand dieser Auspressung:
gehackt 370 Kubikcent. Saft (14,3) 12,2 Pol. 86 R.
gewalzt 300 „ „ (14,5) 12,4 „ 86 „
} 670 Kubikcent. 12,3 Proc. Pol.
} Wahrscheinl. Mittel 11,1 Pol. R. 81,6

		Pol.	Reinh.	Erhalt. Proc. Saft von der Gesammtmenge	Aus 100 Th. Schnitzeln erhaltener Saft
II. Ganze Schnitzel . .	(11,8)	9,5	80,5	25,7	25,7
Rückstand von dieser Auspressung gehackt	(15,2)	12,8	84,2	37,3	27,7
Rückstand hiervon gewalzt	(16,8)	13,8	82,1	36,2	16,9
				99,2	70,3

} Geometrisches Mittel 12 Pol.

Besonders in letzterm Falle sind die Unterschiede auffallend. Für den ersten Fall ist das wahrscheinliche geometrische Mittel des Gesammtsaftes 11,1 Pol., dasjenige der beiden letzten 12,3 gegenüber 10,2 des ersten Saftes. Das geometrische Mittel des Gesammtsaftes beträgt 14,9 Proc. Ball. und 12,3 Proc. Zucker, Reinheit 82,5; hätte man nur ganze Schnitzel ausgepresst, so würde man etwa $^1/_3$ so viel Saft, aber solchen von 11,8 Proc. Ball., 9,5 Proc. Zucker und 80,5 Reinheit erhalten haben. Hätte man sich mit der Hackmaschine begnügt, so würde man die beiden ersten Antheile Saft mit 11,4 Proc. erhalten haben, während das richtige geometrische Mittel 12,3 Proc. Zucker gibt. — Ausgelaugte Schnitzel ergaben:

Gehackt	0,60	0,43	0,49	0,59	0,43 Proc. Zucker in ausgepresstem Saft,
Gewalzt	0,67	0,51	0,50	0,63	0,47 „ „ „ „

So viel geht aus diesen Zahlen hervor, dass diese wie gewöhnlich ausgeführte Bestimmung des Zuckers in den ausgelaugten Rückständen wohl Vergleichswerth hat, nicht aber zu genauen Verlustbestimmungen benutzt werden sollte. Zu solcher ist vielmehr grösste Sorgfalt auf die Zerkleinerung und Auspressung der Rückstände zu verwenden und die Bestimmung, wenn daraus ganz zuverlässige Rechnungen abgeleitet werden sollen, sehr häufig zu machen.

Die „Alkoholpolarisation“ wurde nach dem von Stammer abgeänderten Verfahren von Sickel ausgeführt: 25 Kubikcentim. Saft werden abgemessen und in einem 100-Kubikcentim.-Kölbchen mittels 2 Kubikcentim. Bleiessig und so viel 96procentigem Alkohol wie nöthig auf 100 Kubikcentim. gebracht; nach kurzem Stehen ist Contraction eingetreten, man füllt dann vollends auf und filtrirt unter Ausschluss der Verdunstung. Erste Bedingung ist die genaue Uebereinstimmung der 25-Kubikcentim.-Pipette mit dem Kölbchen. Die Beobachtung geschieht im 400-Millim.-Rohre; nach den abgelesenen Graden werden unter der Berücksichtigung der Saftdichte die Procente in der grossen Schmitz'schen Tafel (vgl. J. 1881. 714) abgelesen und die so gefundenen Procente verdoppelt. Andere Berechnungsweisen geben abweichende, unrichtige Zahlen und namentlich muss die Nichtbeachtung der Saftdichte, etwa unter Annahme einer Reinheit von 83 bei dieser Art zu arbeiten ausgeschlossen bleiben. Die Anwendung des Halbschatteninstrumentes liefert aber trotz der nothwendigen Verdoppelung sehr genaue, bei mehreren Beobachtungen gut untereinander übereinstimmende Zahlen. War zu wenig Saft vorhanden, und konnte die Bestimmung der Saftdichte nicht genau oder schnell genug gemacht werden, so wurde die ursprüngliche Sickel'sche Gewichtsmethode angewendet, welche zwar allezeit angezeigt ist und direkt den richtigen Gehalt ergibt, die aber für zahlreichere und raschere Ermittelungen immerhin etwas unbequemer ist und in Bezug auf Leichtigkeit des Arbeitens praktisch der Maassmethode nachstehen dürfte. Auch bei diesen Versuchen wurden zuerst einzelne Rüben zur Untersuchung genommen, jede Rübe nur in zwei Theile getheilt und so

zwei zu vergleichende Bestimmungen gemacht, deren jede wieder in zweierlei Weise, nämlich nach der gewöhnlichen Weise (W = Wasser) und nach der Alkoholmethode (A) ausgeführt wurde. Die Erfahrung hatte gelehrt, dass von dem in einzelnen Fällen Erkannten Abweichungen nicht vorkommen und dass also diese Art, je zwei Säfte zu vergleichen, die durch die geringe Menge des Materials sich empfahl, vollkommen genüge. Verglichen wurde der Saft aus auf einem Reibeisen geriebener Rübe, ganzen Schnitzeln, in der Hackmaschine und in der Schnitzelwalze zerkleinerten Schnitzeln. Das Auspressen geschah wie früher.

Polarisation des Saftes	I		II		III		IV		V	
	W	A	W	A	W	A	W	A	W	A
Geriebene										
Ganze Schnitzel . . .	8,5	7,35	—	—	9,4	8,74	9,07	9,08	14,4	13,7
Gehackte „ . . .	—	—	9,3	9,2	10,18	9,7	—	—	—	—
Gewalzte „ . . .	10,3	9,6	9,4	9,0	—	—	11,6	10,58	14,1	13,7

Die Alkoholpolarisationen weichen zwar erheblich von den Wasserpolarisationen ab, aber die Unterschiede für die verschieden gewonnenen Säfte sind in einzelnen Fällen geringer, in andern aber wieder so gross, dass die Polarisation der Rübensäfte offenbar auch nach der Entfernung der optisch drehenden Nichtzuckerstoffe so erheblich durch die Art der Saftgewinnung beeinflusst wird, dass nur diejenige Arbeitsweise, welche am meisten Saft liefert, d. h. die stärkste Zerkleinerung und der höchste Druck, angewendet werden darf. Namentlich aber ergibt sich für Saft ganzer Schnitzel, dass derselbe nicht frei von drehenden Nichtzuckerstoffen ist, und dass die bekannten Voraussetzungen, mit denen dessen Brauchbarkeit erklärt wurde, nicht zutreffen. Zugleich aber ergibt sich, dass im Allgemeinen die Alkoholpolarisation bemerkenswerth niedrigere Zuckergehalte lieferte, als die frühere Wasserpolarisation, und dass also voraussichtlich ein Theil des Zuckermehr, welches eine Folge besserer Saftgewinnung sein wird, durch Anwendung der Alkoholpolarisation wieder verschwinden, und das bleibende Mehr nicht ganz so gross erscheinen werde, wie es die bisherigen Versuche ergeben. Für die Praxis der Fabrikuntersuchungen muss somit diejenige Methode am nächsten den Zuckergehalt des Gesammtsaftes ergeben, welche die möglichste Zerkleinerung und möglichste Auspressung der Rüben und zugleich die Anwendung der Alkoholpolarisation begreift. Eine wie gewöhnlich der Schnitzelmaschine entnommene Durchschnittsprobe Schnitzel wurde theils in der Hackmaschine, theils in der Schnitzelwalze zerkleinert, die beiden Säfte wurden sowohl nach der alten als nach der Alkoholmethode untersucht.

Versuch	Hackmaschine und Wasser, alte Methode	Schnitzelwalze und Alkohol	Unterschied
1	11,0	12,0	+ 1,0
2	11,5	10,9	— 0,6
3	10,6	10,9	+ 0,3
4	11,0	11,3	+ 0,3
5	11,4	11,4	± 0
6	12,0	12,0	± 0
7	12,2	12,5	+ 0,3
8	11,3	11,8	+ 0,5
9	11,2	11,7	+ 0,5
10	10,3	10,7	+ 0,4
11	11,4	11,3	— 0,1
12	11,0	11,3	+ 0,3
13	12,4	12,5	+ 0,1
14	12,5	12,8	+ 0,3
15	11,7	12,0	+ 0,7
16	12,5	13,0	+ 0,5
17	12,3	12,6	+ 0,3

Gewiss würden diese Unterschiede sich noch mehr einander nähern, ın noch grössere Sorgfalt auf ganz gleiche Mischung der Durchnittsmuster verwendet würde, was immerhin bei den nöthigen Mengen ht ganz leicht ist; ein Durchschnitt aber ist um so berechtigter, je ılreicher die gleichartigen Bestimmungen sind. Die Durchschnittsarisation nach der alten Methode ist 11,55, die nach der neuen 11,83, › der gesammtdurchschnittliche Unterschied 0,28; der Durchschnitt er Polarisationen von Hacke und Alkohol ist 11,38, der von Walze l Wasser 12,01, die Abweichung hier also 0,46 Proc. Es lässt sich aus schliessen, dass die Methode der stärksten Zerkleinerung und ssten Saftgewinnung, wenn sie durch die Alkoholpolarisation berichtigt d, schliesslich eine das grösste Vertrauen verdienende Zahl ergibt, in den hier aufgezählten Beispielen um ungefähr 0,3 Proc. höher ist, derjenige Zuckergehalt, welchen man in denselben Fällen nach der herigen unvollkommenen Weise, aber immerhin doch unter Anwendung r Hacke und des stärksten Druckes fand. — Jeder der folgenden Verhe ist mit je einer Rübe ausgeführt worden, welche in Schnitzel zernitten und dann in der Schnitzelwalze zerkleinert wurde. Nach ekter Wägung sind so nach und nach bei den zunehmenden Druckhen 72 Proc. Saft gewonnen worden, die sich auf die verschiedenen uckhöhen der Gschwind'schen Presse etwa in der bei Versuch 3 zeichneten Weise vertheilen. Der Rückstand von der stärksten Aussung wurde dann in einem eisernen Mörser gestampft und in demben Säckchen nochmals bei 300 Atm. ausgepresst; es wurde noch eine i den verschiedenen Versuchen etwas verschiedene Menge Saft erhalten Versuch 2 und 3). Bei Vers. 1: Geriebene Rübe, gewöhnliche larisation nach Gewichtsmethode. Bei Vers. 2, 3, 4: Schnitzelwalze. larisation nach der gewöhnlichen Methode (W.), nach der Alkoholethode (A.)

	Versuch 1.		Versuch 2. W.	A.	
I. Saft durch Schraubenpressung	9,4 Proc. Zucker	(14,7)	13,6	13,3	zusammen 72 Proc. Saft direkt gewogen
II. Saft bei 0—100 Atm.	9,2 „ „		14,9	14,0	
III. Saft bei 100—200 Atm.	9,0 „ „	(15,1)	13,8	13,5	
IV. Saft bei 200—300 Atm.	8,6 „ „		14,0	13,4	
V. Bei längerer Einwirkung des Druckes von 300 Atm.	8,3 „ „	Rückstand der letzten Pressung im Mörser zerstossen, nochmals bei 300 Atm. gepresst; erhalten noch 5 Proc. Saft von	16,0	15,6	

	Versuch 3. A.	Versuch 4. A.	Annäherndes procentisches Verhältniss der erhaltenen Saftmengen bei Versuch 3
Schraubenpressung	10,2	14,0	66
100—150 Atm. .	10,0	12,9	18
150—300 Atm. .	10,3	13,0	7
Rückstand wie bei Versuch 2,	11,0	Rückstand wie bei Vers. 2 15,4	9
			100

Man sieht hieraus, dass allerdings in den ersten durch verstärkten Druck erhaltenen Antheilen Saft fast durchweg eine Zuckerverminderung auftritt, dass dies aber keineswegs eine allgemeine Regel ist, indem vielmehr die Zuckergehalte in den verschiedenen Fällen auch sehr verschiedene Abweichungen zeigen. Es ist daher einleuchtend, dass man ganz andere Zuckermengen finden muss, je nachdem man bei der einen oder der anderen Druckhöhe aufhört. So viel aber ist durch diese Zahlen unzweifelhaft festgestellt, dass eine nochmalige Zerkleinerung mit darauf folgender Auspressung eine allerdings geringe Saftmenge geliefert hat, dass diese aber einen sehr bedeutend höheren Zuckergehalt besass als alle und namentlich als die unmittelbar vorher erhaltenen Antheile. Dieses Mehr betrug im geringsten Falle 1,3, im höchsten über 2 Proc., mithin bei den hier angeführten Versuchen bis etwa $^{1}/_{6}$ des überhaupt im vorhergehenden Safte nachgewiesenen. Dadurch wird die Annahme von Colloidwasser unhaltbar und können nur solche Untersuchungen einen Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben, bei welchen die grösste Zerkleinerung und der stärkste Druck in Anwendung gebracht worden und bei welchen zugleich angegeben ist, welche Saftmengen erhalten wurden, auf welchen ungefähren Theil des Ganzen also die Bestimmung sich erstreckte. Nur bei Feststellung dieser Umstände können die Versuchsergebnisse verglichen und zur Ableitung von Schlüssen benutzt werden, womit allerdings gesagt ist, dass alle in dieser Richtung unvollständigen, also die meisten der bisherigen Untersuchungen zur Ermittelung der Saftverhältnisse wenig Brauchbarkeit besitzen.

Das für die Praxis der Fabriküberwachung empfehlenswertheste, weil wahrscheinlich nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse der Wahrheit am nächsten kommende Verfahren zur Untersuchung des Rübensaftes, besteht somit nach Stammer in vollständiger Zerkleinerung der Rüben (Kettler'sche Schnitzelwalze), möglichste Auspressung des erhaltenen Breies und Untersuchung des Saftes nach der Alkoholmethode.

Dabei ist die Anwendung der neuesten Tabellen mit Berücksichtigung des specifischen Gewichtes unerlässlich. Voraussichtlich werden die Zuckergehalte der Säfte um einen Bruchtheil gegen die in bisheriger Weise gefundenen höher, die Reinheit dagegen entsprechend niedriger ausfallen. Zu einer genaueren Feststellung dieses vermuthlichen Unterschiedes reichen die bisher gewonnenen Resultate nicht aus; auch dürfte derselbe nicht immer und überall gleich sein. Den Zuckergehalt der Rüben mittels eines anderen Saftfaktors als 95 bis 96 zu berechnen, liegt kein Grund vor, einzelne Fälle ausgenommen, in denen aber der betreffende abweichende Faktor durch direkte Markbestimmung oder in anderer zuverlässiger Weise unter Vermeidung der nachgewiesenen Fehler zu ermitteln ist. Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, die Beurtheilung der Fabrikationsverluste in Uebereinstimmung hiermit zu bringen.

P. Degener[1]) meint, auch durch dieses Verfahren seien noch nicht alle Schwierigkeiten gehoben, da die Rüben optisch wirksamen Nichtzucker enthalten, der auch hierdurch noch nicht entfernt wird. Er glaubt, dass es auf keine Weise möglich sei, zu einem constanten Saftgehalt der Rüben zu gelangen, und dass es doch wohl in der Rübe Wasser geben müsse, welches in einer Form gebunden ist, dass es nicht durch einen osmotischen Vorgang in Saft übergeht, mag man es nun Colloidwasser oder Constitutionswasser oder sonst wie nennen; die Untersuchungen der Physiologen haben ergeben, dass die Zellensubstanz in den einzelnen Exemplaren der Rüben und in den verschiedenen Jahren wasserhaltiger erscheint als in den anderen; die Rübe baut sich durch Anlegung von Wasserhüllen um die einzelnen Cellulosenmoleküle auf, und jene können in den einzelnen Jahren je nach der Beschaffenheit des Samens u. s. w. verschieden sein. — Degener beschreibt ferner ein von Rapp vorgeschlagenes Extractionsverfahren, welches er in folgender Weise abgeändert hat: Es werden 52,1 Grm. des gut gemischten gehackten Rübenbreies in einer Porzellanschale abgewogen und aus derselben mittels eines weithalsigen Neusilbertrichters und eines unten breiten Glasstabes in einen oben gekröpften 200-Kubikcentim.-Kolben gebracht, dessen Marke möglichst tief unten liegen muss. Alsdann spült man Schale, Glasstab und Trichter mit 90procentigem Alkohol in den Kolben rein ab und füllt letzteren zu etwa $^{4}/_{5}$ mit Weingeist jener Stärke. Nun bringt man den Kolben, auf den man zur Sicherheit mittels eines durchbohrten Gummistopfens ein weites Glasrohr aufgesetzt hat, in ein ruhig siedendes oder dem Siedepunkt nahes Wasserbad, lässt den Alkohol zum ruhigen Kochen kommen und 15 bis 20 Minuten im Wasserbade verweilen. Dann nimmt man den Kolben heraus, spült mit 90procentigem Alkohol Aufsatzröhre und Stopfen ab und füllt den noch heissen Kolbeninhalt bis über die Marke auf. Schliesslich lässt man den Kolben im

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 512, 789 und 1017.

Wasserbade wiederum — was höchstens 1 bis 2 Minuten in Anspruch nimmt — soweit anwärmen, bis Blasen aufzusteigen beginnen, nimmt ihn heraus, lässt etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde an der Luft erkalten, bringt mit Wasser Kühlung auf Zimmertemperatur, füllt bis zur Marke auf, schüttelt, filtrirt 50 bezieh. 100 Kubikcentim. ab, klärt mit Bleiessig und polarisirt. Der zur Correktur der erhaltenen Polarisation anzuwendende Faktor berechnet sich also wie folgt: 26,05 Grm. Brei enthalten 1,30 Grm. Mark. Nach Rapp ist deren specifisches Gewicht im Durchschnitt = 2,08; jene 1,30 Grm. nehmen also einen Raum von 0,62 oder rund 0,6 Kubikcentim. ein. Die abgelesenen Polarisationsgrade sind somit, da nicht 100, sondern nur 100 — 0,6 = 99,4 Kubikcentim. zuckerhaltige Flüssigkeit vorhanden waren, mit 0,994 zu multipliciren. 52,1 Grm. (2 × 26,05 Grm.) Rübenbrei zu 200 Kubikcentim. aufgefüllt haben z. B. im 400-Millim.-Rohr eine Drehung von 24,3° ergeben; die wahre Drehung ist somit = 12,15°. Dies entspricht einem corrigirten Zuckergehalt der untersuchten Rüben von 12,15 × 0,994 = 12,08 Proc. Die Differenz fällt somit innerhalb des Beobachtungsfehlers und erreicht erst, selbst wenn man im 200-Millim.-Rohr polarisirt, bei einem Zuckergehalt der Rüben von 16,7 Proc. 0,1° der Scale.

Halbschattenapparat für weisses Licht. Um seinen Polarisationsapparat (J. 1880. 608) auch für gewöhnliches weisses Licht verwenden zu können, schaltet L. Laurent[1]) jetzt zwischen Quadranten und analysirendes Prisma einen Soleil'schen Compensator mit prismatischen Quarzplatten ein. Das optische System des Compensators besteht aus 2 keilförmigen Quarzplatten, senkrecht zur Axe geschnitten, und aus einer planparallelen Quarzplatte ebenfalls senkrecht zur Axe aber von entgegengesetztem Drehungsvermögen. Diese Quarzplatten werden in der Regel auf Glasprismen mit gleichem und entgegengesetzt gelegenem Winkel gekittet, das Ganze kittet man noch einmal in eine Messingfassung. Bei der speciellen Anwendung dieses Compensators für seinen Apparat lässt Laurent zuvörderst diese Glasprismen ganz fort, da deren Unzuträglichkeiten grösser sind als ihr Nutzen, und befestigt die Quarzkeile in ihren Fassungen ohne Kitt und ohne Druck mit Hilfe von Federn. Der Winkel der zwei Keile und die Dicke der Platte richten sich je nach der Grösse und Richtung des Drehungsvermögens zu dessen Messung der Apparat bestimmt ist. Die beiden Fassungen sind in entgegengesetztem Sinne beweglich mit Hilfe eines Getriebes und eines Kopfes G^1 (Fig. 201). Die eine trägt die Scale R, die andere den Nonius V, einen Beleuchtungsspiegel M und eine Lupe N zur Ablesung der Theilung und Unterabtheilungen. Der Analysator besteht aus einem Nicol'schen Prisma, einem Objektiv und einem Okular O, welche in dem Tubus H ein Galilei'sches Fernrohr bilden wie beim Saccharimeter für gelbes Licht. Die Theilung und der Nonius werden genügend

1) Revue industr. 1882 S. 393; Sucrer. belg. 1882 S. 48; Neue Zeitschrift für Rübenzucker 9 S. 252.

hell durch den Brenner selbst beleuchtet mittels eines kleinen Spiegels, der sich mit dem Nonius mitbewegt. Die Lupe gestattet $^1/_{20}$ der Theilung abzulesen, welches der Apparat angibt, so dass die Empfindlichkeit beinahe die doppelte ist; man muss dies zuerst dem intensiveren Licht und dann auch der Verwendung des Quarzes selbst zuschreiben.

Die concave Linse *C* (Fig. 202) und das Objektiv *O O'* bilden das Galilei'sche Fernrohr, durch welches man beobachtet (Seite der Kreistheilung). Die beiden Linsen *M*, *L*, die im grossen Apparat 60 Centim.

Fig. 201.

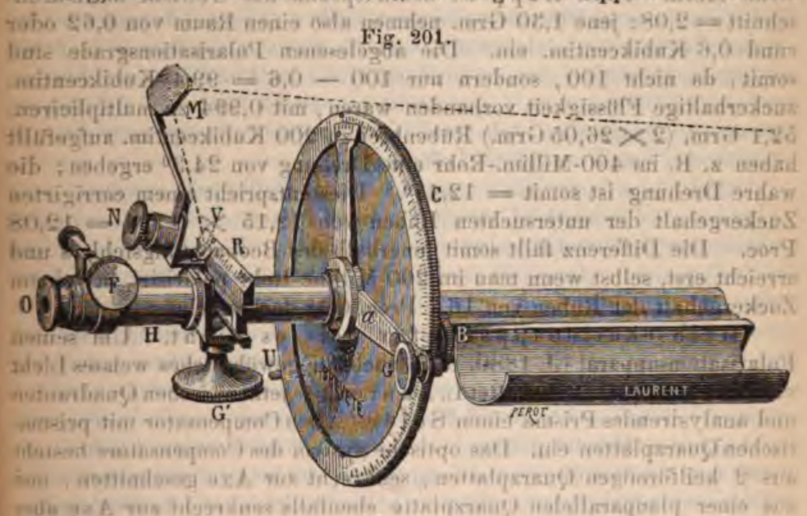
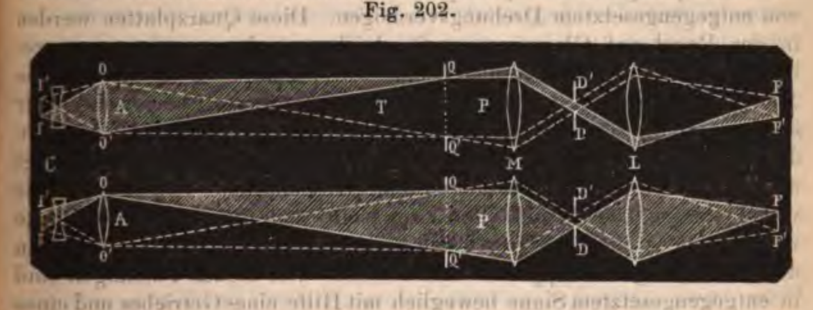


Fig. 202.



von den ersteren entfernt liegen, gehören zum Polarisator. (Der Analysator *A* und der Polarisator *P* sind fortgelassen.) Wenn man das Diaphragma *Q Q'* anvisirt, welches die Halbplatte enthält (durch die bei *T* eingelegten Röhren), so sieht man, dass jeder Punkt des Diaphragmas *Q Q'* seine Strahlen auf jeden Punkt des Objektives *O O'* sendet. Es sind dies die Strahlen, welche nöthig sind, um das Bild im Fernrohr hervorzurufen. Wenn man nun dieselben Strahlen anders gruppirt und umgekehrt in Betracht zieht, dass jeder Punkt des Objektivs *O O'* Strahlen auf jeden Punkt des Diaphragmas *Q Q'* sendet, so erhält man

DD' (mittels der Linse *M*) ein zweites Bild des Objektivs, alle nützlichen Strahlen vereinigen sich in *DD'*. Wenn man nun in diesen Punkt eine Flamme stellte, genau so gross wie *DD'*, so würden in den Apparat alle nöthigen Strahlen eintreten, andere aber nicht hindurchgehen, keiner würde die Wandungen der Röhren treffen können, und es würde keine Reflexion möglich sein; es ist nöthig und genügt, dass *DD'* gleich sei dem conjugirten Bilde des Objektivs, und für den Fall, dass die Röhren enger sind als *OO'* muss *DD'* die Grösse des conjugirten Bildes des inneren Röhrendurchmessers haben. Es brächte grosse Unzuträglichkeiten mit sich, wollte man die Beleuchtungsflamme in *DD'* anbringen, darum hat man sie in *F* mit Hilfe der Linse *L* so angebracht, dass sie 20 Centim. von *L* und mehr als 30 Centim. vom Polarisator entfernt ist; man hat daher weder Hitze noch Verspritzen des geschmolzenen Salzes u. dgl. zu befürchten.

Nach Landolt[1]) ist man bei dem Halbschattenapparat von Schmidt u. Hänsch (J. 1881. 711) durch die Anbringung von zwei Quarzkeilen vollständig sicher über die relative Richtigkeit der Scale der Instrumente. Dagegen ist allerdings die absolute Richtigkeit der Scale damit noch nicht gegeben, denn wenn z. B. zwei Apparate nicht mit der vollständig gleichen Zuckerlösung oder der gleichen Quarzplatte geaicht wurden, so können sie immerhin Differenzen zeigen; man wird also auch bei diesen Apparaten noch nöthig haben, sich durch einen bestimmten Versuch und zwar mit Normalzuckerlösung von der Richtigkeit der Lage des Hundertpunktes oder irgend eines anderen Punktes zu überzeugen. Es ist durchaus zu empfehlen, Zuckerlösungen anzuwenden und nicht etwa Quarzplatten, denn es ist der den letzteren vom Mechaniker beigeschriebene Drehungswerth mit Hilfe eines anderen Saccharimeters ermittelt worden, welches selbst Fehler besitzen kann, während, wenn man die Normalzuckerlösung sich selbst bereitet, eine unmittelbare Controle gegeben ist. Die durch die Anwendung des Halbschattensystems gegebene grössere Empfindlichkeit hat zu der Auffindung einer eigenthümlichen Erscheinung Veranlassung gegeben, die nur bei den Halbschattenapparaten hervortritt, bei den Soleil'schen Apparaten zwar auch vorhanden ist, aber hier wegen der Färbung des Gesichtsfeldes und der sonstigen geringeren Empfindlichkeit nicht bemerkt wurde. Wenn man nämlich nach Einlegung concentrirter Zuckerlösung von 80 bis 100° Polarisation die Quarzkeile auf übereinstimmende Beschattung schiebt, so zeigt sich, dass man keine absolute Gleichheit der beiden Felder des Bildes erhalten kann, sondern dass die eine Hälfte immer einen schwach gelblichen und die andere Hälfte einen schwach bläulichen oder auch schmutzig grauen Ton annimmt. Die Färbungen sind zwar nur sehr gering, allein sie verursachen doch eine Unsicherheit in der Einstellung um ungefähr 0,2°. Diese Erscheinung tritt nur auf beim Einlegen von ganz klaren und concentrirten Zuckerlösungen, nicht bei Anwendung von

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 543.

Quarzplatten, ebenso wenig beobachtet man sie bei der Einstellung auf den Nullpunkt. Die Ursache liegt offenbar darin, dass die Rotationsdispersion zwischen Quarz und Zucker nicht vollständig übereinstimmt. Nach Versuchen von Biot hatte man dies früher geglaubt, und es wurde darauf von Soleil die ganze Construktion der Quarzcompensatoren gegründet. Spätere Beobachtungen von Stefan in Wien haben aber dargethan, dass eine kleine Verschiedenheit doch besteht, dass der Zucker z. B. die blauen Strahlen etwas stärker dreht als der Quarz. Wenn also das polarisirte Licht durch die Zuckerlösung hindurchgegangen ist und alle Farben dadurch in einem gewissen Verhältniss gedreht worden sind, so findet beim nachherigen Eintritt dieser Strahlen in den Quarzcompensator nicht eine gleichmässige Rückdrehung, Compensation, aller derselben statt, sondern es bleiben noch Reste von Farben übrig, theils von schwach gelblichem oder von schwach bläulichem Ton. Man kann diese Erscheinung aufheben, wenn man einfach von der Lichteintrittsstelle des Apparates eine halbkreisförmige gefärbte Glasplatte anbringt, und zwar entweder die gelblich erscheinende Hälfte des Gesichtsfeldes durch ein bläuliches Glas, oder die blaue Hälfte durch ein gelbliches verdeckt. Hierdurch lässt sich die Färbung des Halbschattens wieder gleichförmig machen. Nach Versuchen von Hänsch ist eine blaue Glasplatte besser geeignet als eine gelbliche, dabei zeigt sich aber, dass das Resultat der Ablesung um $^{3}/_{10}{}^{0}$ zu hoch wird. In Folge des Durchgehens des halben Lichtbündels durch die Platte wird nämlich die Intensität dieser Strahlen etwas vermindert, und um die Beschattung der beiden Bildhälften gleich zu machen, was mit Hilfe des Quarzkeils geschieht, muss an einer etwas anderen Stelle der Scale eingestellt werden. Man hat, wie erwähnt, von der direkten Ablesung $^{3}/_{10}{}^{0}$ zu subtrahiren, um die richtige Zuckermenge zu erhalten.

Landolt zählt ferner die Versuchsfehler bei der Behandlung des Polarisationsapparates auf. Darnach kann an dem Apparat die ganze Scale unrichtig sein in Folge ungenauer Feststellung des Hundertpunktes. Man hat, um diesen Fehler zu vermeiden, jedes Instrument wiederholt mit Normalzuckerlösungen zu prüfen. — Einzelne Stellen der Theilung können den Zuckergehalt unrichtig angeben und zwar in Folge nicht vollkommen ebenen Schliffes der Quarzkeile. Dieser Fehler kommt bei älteren Apparaten sehr häufig vor, wo man noch nicht so sehr auf die möglichst sorgfältige Bearbeitung der Quarzkeile geachtet hatte, und darin ist jedenfalls die Ursache einer grossen Zahl von abweichenden Resultaten zu suchen. Wenn man bedenkt, dass eine Lösung mit 26 Grm. Zucker im 2-Decim.-Rohr gleich stark dreht wie eine Quarzplatte von 1,6 Millim. Dicke, so folgt, dass $^{1}/_{10}{}^{0}$ der Scale einer Quarzdicke von 0,0016 Millim. entspricht. Soll also der Quarzkeil seiner ganzen Länge nach auf wenigstens $^{2}/_{10}{}^{0}$ richtig zeigen, so darf in seiner Dicke kein grösserer Fehler als etwa 0,003 Millim. vorkommen. Vor solchen möglichen Unsicherheiten ist man nun durch die doppelte Quarzkeilcompensation vollständig geschützt, denn für diese kann der Mechaniker

durchaus nur Keile verwenden, welche fehlerfrei sind; es gelingt ihm sonst nicht, die beiden Scalen mit einander in Uebereinstimmung zu bringen. — Unrichtigkeiten der Polarisationsapparate werden bisweilen verursacht durch Nichthomogenität des Quarzes bezieh. Schlieren, welche darin auftreten. Nach Beobachtung von Hänsch können Quarzkeile, die an Farbenapparaten in Folge geringer Schlieren noch keine bemerkbaren Nachtheile zeigen, an den empfindlichen Halbschatteninstrumenten sich als vollkommen unbrauchbar herausstellen. — Die übrigen optischen Theile des Instruments können Mängel besitzen, namentlich in den ebenen Schliffen. Wie sorgfältig auch hier der Mechaniker verfahren muss, ergibt sich z. B. aus dem Umstande, dass, wenn man mittels eines Opernglases durch eine Fensterscheibe hindurchsieht, man sofort ein verzerrtes Bild erblickt, sobald die Scheibe geringe Unebenheiten besitzt. Bei den Polarisationsinstrumenten sieht man mittels eines kleinen Fernrohrs durch 6 bis 8 durchsichtige optische Theile, deren jeder von zwei ebenen Flächen begrenzt sein muss, und doch wird verlangt, dass schliesslich das Bild der Fuge des Soleil'schen Doppelquarzes beim Farbenapparat, oder das Bild der Schnittfläche des Prismas beim Halbschatteninstrument vollständig scharf erscheinen soll. — Nicht selten kommt es vor, dass die Apparate zu wenig gereinigt werden, namentlich der der Lampe zugekehrte Theil mit einem Ueberzug bedeckt ist, welcher beim Halbschattenapparat leicht eine ungleichförmige Verdunkelung hervorruft. — Die Deckgläser der Röhren können bekanntlich durch Doppelbrechung des Lichtes zu erheblichen Fehlern Veranlassung geben. Dieselben sind daher sorgfältig zu prüfen, besonders auch darauf, ob nicht einzelne Stellen des Glases in dieser Art wirken. Man schraubt die Platten an eine Flüssigkeitsröhre, dreht diese im Apparat um die Axe und beobachtet, ob das Bild keine Veränderung erleidet. — Es ist möglich, dass die Röhren unrichtige Längen haben. Ein Fehler von 0,2 Millim., welcher schon stark ist, entspricht an der Scale nur einem Unterschied von 0,1°. — Es kann der Fall vorkommen, dass die Flüssigkeiten nicht vollständig homogen sind und zwar in Folge geringer Temperaturänderungen. Wenn man eine Röhre im Polarisationsapparat plötzlich rückt, so bemerkt man bisweilen, dass das Bild undeutlich wird. Das rührt davon her, dass die Flüssigkeit an der Rohrwandung nicht genau dieselbe Temperatur und daher nicht genau dieselbe Dichte besass wie in der Rohraxe; bewegt man, so findet eine Vermischung der beiden ungleich dichten Partien statt, und es entstehen Schlieren. Oft ist über eine Viertelstunde Zeit erforderlich, bis die Temperaturen sich vollständig ausgeglichen haben. Man muss daher vermeiden, die Röhre mit der Hand anzufassen; wenigstens sollte man sie blos am Kopf berühren, nicht in der Mitte. — Zu ferneren Fehlern kann die Lampe Veranlassung geben, wenn man sie dem Apparat zu nahe gestellt hat, so dass er sich erwärmt, oder wenn der Cylinder nicht gut gereinigt ist, in welchem Falle er namentlich beim Halbschattenapparat ungleichförmige Belichtung des Gesichtsfeldes hervorrufen kann.

Endlich darf der Flammentheil, dessen Licht man in den Apparat treten lässt, nicht Stellen von verschiedener Helligkeit zeigen; dieser Anforderung entsprechen bekanntlich Petroleumlampen mit 2 Flachbrennern am besten. Landolt hat auch versucht, elektrisches Licht zu benutzen, und zwar in der Form Swan'scher Glühlampen. Diese geben indess keine gleichförmige Lichtquelle von grösserer Ausdehnung, wie es für das Polarisationsinstrument nöthig ist, und sind daher nicht brauchbar. — Die Polarisationsinstrumente sollen mit Zuckerlösung von der Temperatur 17,5° geaicht sein. Nach Versuchen von Mategczek bewirkt eine Abweichung von ungefähr 4° von der Normaltemperatur einen Fehler von $^1/_{10}$° bei hochpolarisirenden Lösungen. — Auf die Zuckerbestimmungen können noch eine Anzahl von Fehlern einwirken, welche ausserhalb des Instruments liegen, wie Unrichtigkeit der Gewichte, Unrichtigkeit der Messgefässe und ungenaues Einstellen auf die Marke u. s. w.

H. Schulz bemerkt dazu, dass es ihm noch nicht gelungen sei, mit dem Halbschattenapparate von Schmidt u. Hänsch völlig befriedigende Resultate zu erzielen.

Ueber den persönlichen Fehler beim Polarisiren hat P. Degener[1]) Versuche mit dem gewöhnlichen Farbenapparat und dem erwähnten Halbschattenapparat von Schmidt u. Hänsch ausgeführt. Bei letzterem wurden die neuerdings empfohlenen mattblauen Glasplatten verwendet, um die bei Concentration der Zuckerlösungen über 13 Proc. in Folge des nicht vollkommen übereinstimmenden Drehungsvermögens des Bergkrystalles und des Rohrzuckers für den blauen und violetten Theil des Spectrums die beiden Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Farbe zu bringen. Die Hinks'sche Lampe bessert hieran nichts, obwohl sie sonst durch ihr ruhiges Licht sehr angenehm wirkt; wohl aber wird dieser Farbenunterschied und die daraus sich ergebende Unsicherheit in der Ablesung auf ein Minimum dadurch gebracht, dass man einestheils vor die der schwach gelb gefärbten Hälfte des Gesichtsfeldes entsprechende Seite des Objektivs eine mattblaue Platte befestigt, deren Dicke und Färbung für den einzelnen Apparat von dem Optiker festzustellen ist, und dass man andererseits die Art der Beleuchtung in der Weise abändert, dass anstatt der bisher einfachen Linse zwei Linsen eingeschaltet werden, welche um ihre doppelte Brennweite von einander entfernt sind, somit ein nahezu paralleles Lichtbündel durch das Halbschatten-Nicol geht. Diese Verbindung der ersten Linse mit einer halbkreisförmigen Platte genau bis zur Mitte würde also eine Beschattung nur der einen Hälfte des Gesichtsfeldes bewirken, welche in ihrer Wirkung einer Vermehrung der Drehung entspricht, abhängig von der Dicke und Färbung der blauen Platte; es ist daher dieser vorher zu ermittelnde Werth von der jedesmaligen Polarisation in Abzug zu bringen. Die von Schmidt u. Hänsch in ihrer Gebrauchsanweisung vorgeschriebenen 4 Ablesungen sind nun in der Art auszuführen,

---

[1]) [illegible] ...reins f. R[illegible]...cker 1882 S. 550 und 642.

dass nach Feststellung des Nullpunktes ohne Platte die mehr als 50° polarisirende Lösung mittels des Arbeitskeiles nach vorgeschlagener Platte zu polarisiren ist; der Werth der Platte (= 0,3°) ist in Abzug zu bringen (1. Ablesung). Alsdann wird Lösung und Platte entfernt und mit dem Controlkeil eingestellt; von dem erhaltenen Werth ist ebenfalls der Werth der blauen Platte abzuziehen (2. Ablesung). Nun wird das Rohr wiederum eingelegt, die Platte vorgeschlagen und mit dem Controlkeil eingestellt; von dem erhaltenen Werth ist nichts in Abzug zu bringen (3. Ablesung). Jetzt wird zum zweiten Male Lösung und Platte entfernt, mit dem Arbeitskeil eingestellt und nichts in Abzug gebracht (4. Ablesung). Aus den so erhaltenen 4 Zahlen ist dann mit Leichtigkeit der Durchschnitt zu berechnen (vgl. J. 1881. 711). Die Versuche ergaben, dass der Unterschied vom Mittel der Polarisation zweier Beobachter bei sonst gleichen Verhältnissen rund ± 0,15° betragen kann, die absolute Differenz also 0,3°. Es ist aber zu berücksichtigen, dass der grösste Theil der Beobachtungen von jungen Chemikern gemacht, dass somit für geübte Beobachter sich das Verhältniss besser stellen wird. Die Einzelbeobachtungen der verschiedenen Arbeiter wichen in den meisten Fällen von dem Mittel 5 bezieh. 10 Ablesungen nicht über 0,12° ab, entsprechend eine absolute Abweichung der einzelnen Ablesungen unter einander von höchstens 0,2 bis 0,3. Degener hält einen Spielraum von ± 0,15° oder einen absoluten Unterschied von 0,3° zwischen 2 Beobachtern für erlaubt und berechtigt. Wenn aber auch die Polarisation zweier Chemiker unter einander absolut um 0,3, oder im Mittel ± 0,15° von einander abweichen, so kann man doch mit Sicherheit annehmen, dass das Mittel beider von der wahren Polarisation nicht mehr als ± 0,1° abweicht, während die Abweichung des einzelnen Beobachters doppelt so gross sein kann. Die erste Polarisation stimmt meist bis auf ± 0,10° überein; es können aber auch, namentlich bei gefärbten Lösungen Unterschiede bis zu ± 0,2° auftreten. Bei 2 Ablesungen ist die Abweichung unterhalb ± 0,1°, bei 3 ist sie ziemlich, bei 5 ganz verschwunden. Bei weniger als 5 Ablesungen läuft man insbesondere bei gefärbten Lösungen Gefahr, unrichtige Mittelzahlen zu erhalten; bei mehr ermüdet leicht das Auge. Bezüglich der Uebereinstimmung beider Systeme, bezogen auf dieselbe Lösung, ergibt sich aus den mitgetheilten Tabellen, dass in 14 Fällen der Unterschied unter den Polarisationen desselben Beobachters 5mal mehr als 0,2° beträgt, 9mal weniger (bei Quarzplatten ist das Verhältniss noch ungünstiger). Es sind also bei einer Reihe Beobachter die Differenzen in den Polarisationen derselben Lösung auf zwei Apparaten der beiden Systeme nicht durchgehend gleichmässig, was jedenfalls in der Beschaffenheit der Augen seine physiologische Begründung hat. Uebrigens standen beide Halbschattenapparate 0,1 bis 0,2° höher als der Farbenapparat. Dies hat zunächst nur Gültigkeit für helle oder so wenig gefärbte Produkte, dass man sie nach der Klärung mit Bleiessig noch bequem am Farbenapparat polarisiren kann. Für gefärbte Lösungen werden die persönlichen Fehl

in der Polarisation ganz andere und wesentlich ungünstigere sein, unter den einzelnen Ablesungen desselben Beobachters grössere Abweichungen stattfinden. Da man aber zum Zweck der Untersuchungen von Handelswaaren sich möglichst bemühen muss, helle Flüssigkeiten zu erzielen, so werden für alle derartigen Arbeiten die vorstehenden Resultate Gültigkeit haben. Für helle und wenig oder ganz ungefärbte Lösungen besitzt der Schmidt und Hänsch'sche Halbschattenapparat für Personen mit normalem Farbensinn keine besonderen Vorzüge vor dem Farbenapparat. Die unangenehme Eigenschaft der bei höheren Concentrationen auftretenden ungleichen Färbung des Gesichtsfeldes wird zwar durch die vorgeschlagene mattblaue Platte fast ganz ausgeglichen; aber es tritt dafür eine gewisse Trübung desselben ein und eine doppelte Linie in seiner Mitte auf, Erscheinungen, welche, obwohl dadurch die Genauigkeit der Ablesungen nicht leidet, die letzteren etwas schwieriger machen. Unterhalb 50⁰ fällt dagegen dieser Fehler ganz weg. Bei manchen Personen wirkt die ungleiche Färbung übrigens nicht störend ein, indem solche durch mehrfaches Hinundherbewegen des Keiles mit grosser Sicherheit eine Mittelstellung dadurch auffinden, dass sie nicht die Färbung, sondern die Intensität der Belichtung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ins Auge fassen. Von unbestreitbarem Werthe dagegen ist der neue Apparat für Personen mit anormalem Farbensinn und für dunkle Lösungen.

Derselbe[1]) macht darauf aufmerksam, dass die meisten der im Handel vorkommenden Polarisationsmesskölbchen falsch geaicht sind, so dass eine genaue Controle erforderlich ist. — Die Fehler, welche durch das optische Verhalten der Polarisationsdeckgläschen entstehen können, vermeidet man nach Degener dadurch, dass man die Deckgläschen zunächst bei locker angezogenen Rohrverschlüssen prüft, nur dicke und elastische Gummiringe verwendet und darauf achtet, dass die Deckgläschen stets bemerklich viel kleiner sind, als die Lumen des Verschlussstückes, weil andernfalls das schwer in letzterm bewegliche Gläschen unwillkürlich stark mittels desselben auf das Rohr gedrückt und dadurch gepresst wird; dass man ferner dafür sorgt, dass die Schraubengewinde des Rohres bequem und leicht in die des Verschlussstückes sich fügen, andernfalls man auch hierdurch zu Pressungen Veranlassung geben kann. Schliesslich aber vermeide man ein starkes Anziehen der Schraubenköpfe überhaupt und überzeuge sich vor jeder Polarisation, besonders wenn die Röhren nicht von sachkundiger Seite zubereitet worden, ob jene auch locker genug anliegen. Das Sicherste würde allerdings eine Aenderung der bisherigen Art des Verschlusses und letzterer etwa durch eine schwache Spiralfeder und einen Bajonettverschluss zu bewerkstelligen sein, wie dies bei den den französischen Apparaten à pénombre beigegebenen Röhren bereits der Fall ist (vgl. J. 1881. 713).

---

1) Zeitschrift des deut[...] Rübenzucker 1882 S. 739 und 861.

Auf eine weitere Fehlerquelle beim Polarisiren macht A. Hölzer[1]) aufmerksam. Er zeigt, dass beim Polarisiren von Rohrzucker eine gelbliche Färbung der Lösung erhebliche Fehler verursachen kann und dass Bestimmungen über das Drehungsvermögen von Stoffen, welche mit gefärbten Lösungen bei Tageslicht oder Lampenlicht ausgeführt worden sind, keinen Anspruch auf Richtigkeit machen können. Jedenfalls ist es nothwendig, bei allen gefärbten Lösungen einen Apparat mit Lichtquelle zu wählen, welcher auch bei gefärbten Lösungen richtige Zahlen liefert, wie dies beim Apparate von Laurent der Fall ist. Nach de Montgolfier verhält sich $aD:aj = 1:1,129$, nach Weiss verhält sich $aD:aj = 1:1,034$. Nach Hölzer's Beobachtungen ergibt sich $aD:aj$ bei Tageslicht $= 1:1,16010$ und $aD:aj$ bei Lampenlicht $= 1:1,03239$. Diese Zahlen sind Durchschnittswerthe von je 120 Beobachtungen. Es zeigt sich, dass de Montgolfier bei Tageslicht, Weiss bei Lampenlicht beobachtet hat. Es wird nicht möglich sein, ein festes Verhältniss zwischen aD und aj (bei Tageslicht beobachtet) aufzustellen, da sich Differenzen einstellen, wenn die Beleuchtung sich leicht ändert. So scheint es nicht gleichgültig zu sein, ob der Apparat gegen den klaren Himmel oder gegen stark bewölkten Himmel oder gegen eine in einiger Entfernung befindliche Ziegelwand gerichtet ist.

Zur Untersuchung von Zuckersyrup auf beigemischten Stärkesyrup wurde nach C. H. Wolff[2]) schwarz-brauner Candiszuckersyrup zunächst in Wasser gelöst, mit Bleiessig, dann mit etwas Alaunlösung und Thierkohle geschüttelt, schliesslich filtrirt. Die so erhaltene, fast farblose 10procentige Lösung zeigte nun im 200-Millim.-Rohre eine Drehung von $+ 7^0$, somit eine specifische Drehung $+ 35^0$. Eine 10procentige Lösung von reinem Stärkesyrup drehte $25,6^0$, hatte somit eine specifische Drehung von $+ 128^0$. Zwei untersuchte hellbraune Syrupproben hatten eine specifische Drehung von $+ 97^0$ und $+ 88^0$, waren daher mit 66,6 und 57 Proc. Stärkesyrup verfälscht. — E. Geissler[3]) hat eine Beimischung von Stärkezucker durch die Zuckerbestimmung vor und nach dem Invertiren nachgewiesen; reiner Zuckersyrup gibt beim direkten Titriren mit Fehling'scher Lösung nur eine Spur, nach dem Invertiren aber 63 Proc. Zucker.

Die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten untersuchten J. Habermann und M. Hönig[4]) (vgl. J. 1881. 722).

Die Bestimmung des Aschengehaltes von Rohzucker wird besprochen[5]). Die vorkommenden Unterschiede in den Resultaten werden auf ungenaue Probenahme zurückgeführt (vgl. J. 1881. 724).

Bei ihren Untersuchungen über die Bestimmung des Rohr-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1932.
2) Pharm. Centralh. 1882 S. 491.
3) Pharm. Centralh. 1882 S. 524.
4) Monatshefte für Chemie 1882 S. 651.
5) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 256 und 577.

ucker in Lösungen, welche ausser diesen noch andere ptisch wirksame Stoffe enthalten, erkannten H. Reichardt nd C. Bittmann[1]) das Vorhandensein eines stark rechtsdrehenden toffes in den Rübensäften, den sie jedoch noch nicht isoliren konnten. agegen wurde festgestellt, dass Bleiessig auf die Drehung invertirter uckerlösungen einen grossen Einfluss ausübte, so dass niemals ein Inersionsversuch mit unreinen Zuckerlösungen zu einem richtigen Resulte führen konnte, ja zum Theil ganz unglaubliche Zahlen geben musste, enn nicht die Anwendung von Bleiessig bei der Klärung ausgeschlossen ar. — Dextrin behält auch, nachdem es den Bedingungen der Inversion nterworfen, nach wie vor bei einer jeden Temperatur ein und dieselbe echtsdrehung, es lässt sich daher in einem Gemisch von Rohrzucker nd Dextrin durch Inversion der Rohrzucker bestimmen. Freies kohlenures Alkali steigert die Linksdrehung des Invertzuckers; man hat aher in salzsaurer oder neutralisirter und mit Essigsäure angesäuerter ösung zu polarisiren. Die Verf. empfehlen die Untersuchung der äfte u. dgl. durch Inversion in folgender Weise auszuführen: Man iegt 26,048 Grm. des betreffenden Zuckerproduktes ab und löst zu 00 Kubikcentim. auf, nimmt mit der Pipette vorsichtig 50 Kubikcentim. er Flüssigkeit ab, gibt dieselbe in ein 50-Kubikcentim.-Kölbchen, klärt it Bleiessig, Tannin u. dgl. und polarisirt. Zu der im 100-Kubikentim.-Kölbchen zurückgebliebenen 50 Kubikcentim. Flüssigkeit gibt an 5 Kubikcentim. concentrirte reine Salzsäure, schüttelt um und stellt as Kölbchen in ein Wasserbad, welches auf einer Temperatur von 67 is 70° erhalten wird. Nachdem das Kölbchen 15 Minuten sich im Vasserbade befunden, wird auf 100 Kubikcentim. verdünnt und durch iessendes kaltes Wasser bis auf diejenige Temperatur abgekühlt, welche er Operationsraum zeigt. Es ist hierbei der Gebrauch von Normalhermometern vorausgesetzt. Hierauf wird nach Bedürfniss etwa 0,5 is 1 Grm. feingepulverter Knochenkohle beigegeben, tüchtig umgechüttelt und durch ein doppeltes Filter filtrirt. Das Filtrat wird unter erücksichtigung der Temperatur, welche der des Operationsraumes nöglichst nahe kommen, polarisirt und die abgelesenen Grade nach der lerget'schen Formel in Rechnung gezogen (vgl. J. 1881. 715).

Zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrucker empfiehlt D. Sidersky[2]) das bei der Behandlung mit einer lkalischen Kupferlösung erhaltene Kupferoxydul in Normalsalzsäure u lösen und den Ueberschuss mit Normalkali zurückzutitriren.

H. Pellet[3]) bespricht die Bestimmung der Alkalität der übensäfte mit Phenacetolin (vgl. S. 324).

Bei der Untersuchung des Zuckerkalkes empfiehlt renckmann[4]) eine ungewogene grössere Menge mit Kohlensäure

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 764.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 779.
3) Sucrer. indig. 20 S. 313.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1[illegible]

zu saturiren, um die zur Polarisation bestimmte Probe mit Essigsäure abzusättigen. Die Untersuchung der Elutionslaugen hat nur den Zweck, den Zuckerverlust festzustellen, den die Elution bringt, also den Zuckergehalt der ihrem Volum nach bemessenen Elutionslauge. Wünschenswerth ist noch, diese Zuckerzahl auf Trockensubstanz zu beziehen. Es bedarf auch hier einer Abstumpfung, da die Laugen stark alkalisch sind. Hier handelt es sich nicht um Saturation zur Beseitigung von Kalk, wie es zur Feststellung des Reinheitsquotienten nothwendig wird, sondern um eine Abstumpfung. Versuchsweise hat er Schwefligsäure, auch Chlormagnesium angewendet, doch treten danach bei der Klärung mit Bleiessig Unannehmlichkeiten und Weitläufigkeiten ein. Er bleibt also dabei, die Neutralisation der Elutionslaugen mit Essigsäure zu bewirken und nach Correktion mit kohlensaurem Natron noch eine kleine Alkalität bestehen zu lassen. Es ist dann gelungen, diese neutralisirte Lösung unter Vermeidung von Tannin mit Bleiessig zu klären. — Frühling bestimmt in dem Saccharat den Zuckergehalt durch Polarisation, nach vorhergegangener Behandlung mit Essigsäure, den Kalkgehalt durch Titration mit Normalsäure. Sodann wird eine grössere, ungewogene Menge des Saccharates mit Wasser zu einem dünnen, ganz gleichmässigen Brei verrieben, und in eine geräumige Flasche gespült, welche mit einem doppelt durchbohrten Gummikork geschlossen ist. Beide Bohrungen tragen kurze, nicht in die Flüssigkeit hineinreichende Glasröhren; durch die eine tritt gewaschene Kohlensäure ein, aus der andern entweicht bei gelegentlichem Oeffnen eines daran befindlichen Quetschhahnes die im Kolben befindlich gewesene, atmosphärische Luft. Unter heftigem Schütteln geht die Saturation sehr schnell vor sich; sobald keine Gasblasen mehr durch die Waschflasche gehen, ist die Reaction beendet. Zur Zerlegung des entstandenen Bicarbonates erhitzt man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade, filtrirt, dampft das anfangs klare Filtrat ein und filtrirt abermals, zum zweiten Male, am Besten mittels der Luftpumpe. Der klare, dickflüssige Syrup dient dann zur Bestimmung des Zuckers, des Wassers, der Kaliasche und Kalkasche und somit auch zu der des organischen Nichtzuckers und des Reinheitsquotienten. Die Beziehung auf das unverdünnte Saccharat ergibt sich durch die beiderseitig erhaltenen Zuckergehaltszahlen (vgl. S. 745).

Zur Bestimmung des Zuckers im Saturationsschlamm zersetzt J. Ost[1]) die Saccharate durch Ammoniumnitrat. Man verreibt 13,024 Grm. des Schlammes mit 6 bis 7 Grm. Nitrat, bringt in eine 100-Kubikcentim.-Flasche, fügt etwas basisches Acetat hinzu, füllt zu 100 Kubikcentim. auf, filtrirt und polarisirt.

Zur Bestimmung des Schwefelcalciums in der Knochenkohle empfiehlt H. Schaare[2]) folgendes Verfahren. Nachdem man die Bestimmung des schwefelsauren Calciums in der be-

1) Sucrer. Belge 10 S. 416.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 728.

nnten Weise hat vorangehen lassen, durchfeuchtet man 25 Grm. fein riebene Knochenkohle in einem etwa 300 Kubikcentim. fassenden ochkolben mit Wasser, setzt ein Gemisch von 50 Kubikcentim. Wasserffsuperoxydlösung und 100 Kubikcentim. Salzsäure hinzu und erhitzt va 15 bis 20 Minuten lang in gelindem Kochen. Nach dem Erkalten sst man den Inhalt unter sorgfältigem Nachspülen in einen 250-Kubikntim.-Kolben, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und filrt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas. 200 Kubikntim. dieses Filtrats, entsprechend 20 Grm. Knochenkohle, werden m Kochen erhitzt und mittels Chlorbaryum sämmtliche Schwefelsäure s schwefelsaures Baryum ausgefällt. Nach dem vollständigen Absetzensen und darauf folgenden Auskochen des Niederschlages filtrirt man d bestimmt in der bekannten Weise das Gewicht desselben, welches r in der Knochenkohle vorhanden gewesenen Menge schwefelsauren lciums und der durch Oxydation des Schwefelcalciums gebildeten hwefelsauren Calciums entspricht. Nach Abzug des bei der Gypsbemmung erhaltenen schwefelsauren Baryums bleibt die dem Schwefellcium entsprechende Menge schwefelsauren Baryums, aus welchem s Schwefelcalcium zu berechnen ist.

Sonstige Zuckerarten.

W. Knop[1]) hat den Aschengehalt eines von Pilzmycelium rchsetzten Zuckerrohres aus Pernambuco untersucht. Das Rohr thielt 80 Proc. Wasser; 100 Th. Trockensubstanz ergaben:

Kieselsäure	0,81 Th.
Phosphorsäure	0,07
Schwefelsäure	0,08
Chlor	0,29
Kali	0,86
Natron	Spur
Kalk	0,06
Magnesia	0,16
Eisen- und Manganoxyd	Spur
	2,33 Th.

Dieses Zuckerrohr enthielt demnach nur wenig Asche, welche durch ren auffallend hohen Gehalt an Magnesia und Chlor ausgezeichnet ist. diese eigenthümliche Beschaffenheit der Aschebestandtheile das Umhgreifen der Pilzkrankheit begünstigt hat, kann erst dann festgestellt rden, wenn noch mehr Aschenanalysen von gesundem Zuckerrohr vorgen.

O. Grimmer[2]) berichtet über Betriebsresultate einer ickerrohrpflanzung auf der Insel Cuba. Das gemahlene ckerrohr ergab 62,3 Proc. Saft und 37,7 Proc. Bagasse. Der Zucker-

1) Chem. Centralbl. 1882 S. 477.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 664.

gehalt des gemahlenen Rohres betrug 13,43, der des Saftes 14,93 Proc., so dass 9,3 Proc. in den Saft gingen. An Zucker aller Produkte wurden gewonnen 6,47 Proc., so dass der Gesammtverlust an reinem Zucker 6,96 Proc. vom Inhalt des Rohres betrug, davon 2,71 Proc. in der Melasse, 4,13 Proc. in der Bagasse. Die gewonnenen Produkte hatten folgende Zusammensetzung: Füllmasse 82,67 Proc. Zucker, 8,63 Proc. Wasser, 8,70 Proc. Nichtzucker; Zucker aller Produkte: 96,00 Proc. Zucker, 1,25 Proc. Wasser, 2,75 Proc. Nichtzucker; Melasse: 62,10 Proc. Zucker, 20,40 Proc. Wasser, 17,50 Proc. Nichtzucker.

M. v. Proskowetz[1]) beschreibt die Zuckerrohrkultur in Egypten.

Aconitsäure im Sorghumzucker. Wird mit Kalkmilch geklärter Sorghumsaft eingedampft, so scheiden sich nach H. P. Parsons[2]) in den Pfannen gelbe Krusten ab, welche wesentlich aus saurem aconitsaurem Calcium, $CaC_6H_4O_6.H_2O$, bestehen. — P. Casamajor[3]) macht bez. der Analyse von Rüben- und Sorghumrohr auf die Nothwendigkeit genügend grosser Proben aufmerksam.

Durch Behandlung von Milchzucker mit 5 Th. gekühlter Salpetersäure, Zusatz von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und tüchtigem Kneten der Masse erhielt G. Gé[4]) ein weisses Pulver, aus welchem durch Alkohol der 3fach salpetersaure Ester des Milchzuckers, $C_{12}H_{19}(NO_2)_3O_{11}$, gelöst wird, der schwerlösliche 5fach salpetersaure Ester, $C_{12}H_{17}(NO_2)_5O_{11}$, aber in farblosen Tafeln zurückbleibt, welche bei 139° schmelzen und bei 156° explodiren.

Lippmann[5]) gibt eine empfehlenswerthe Uebersicht der Zuckerarten.

Nachtrag.

Das grosse Interesse, welches augenblicklich die Frage nach Neuregelung der Zuckersteuer hat, wird es rechtfertigen, dass noch die wichtigsten Ergebnisse der inzwischen erschienenen Statistik[6]) für das Betriebsjahr 1881/82 (1. August) nachgefügt werden (vgl. S. 697). Die kalte und trockene Witterung hatte im Frühjahr die Bestellung der Felder verzögert, so dass mit der Aussaat erst verhältnissmässig spät begonnen werden konnte. Da die Trockenheit sehr lange anhielt, wurde das Wachsthum der jungen Pflanzen vielfach zurückgehalten, und zum Theil ein Nachlegen von Rübenkernen erforderlich. In der zweiten Hälfte des Monats Mai trat zwar beinahe überall günstigere Witterung ein, doch wurde die Entwicklung der Rüben viel-

1) Oesterr. Monatsschrift für den Orient 1882 S. 24.
2) Americ. Chem. Journ. 1882 S. 39.
3) Journ. Americ. Chem. Soc. 3 S. 151.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 253.
5) Die Zuckerarten und ihre Derivate. Von E. Lippmann. (Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn.)
6) Monatsh. der Statistik des deutschen Reichs f. d. Jahr 1883.

ch wieder aufgehalten durch eine im Monat Juli eingetretene tropische itze. Glücklicher Weise jedoch wurde in den meisten Bezirken durch ese Verhältnisse die Zuckerbildung nicht beeinträchtigt, welche infolge instiger Witterung in den Monaten August und September noch beeutend gefördert wurde. Wenn daher die Rübenernte im Jahre 1881 uantitativ im Allgemeinen nicht sehr reichlich ausgefallen ist, so war afür die Qualität derselben im Ganzen eine recht gute, und hauptsächch hieraus erklärt sich der Umstand, dass 1881/82 im Vergleich zum 'orjahre trotz des geringeren Rübenverbrauchs eine nicht unerheblich rössere Menge von Zucker gewonnen worden ist. Der für Kaufrüben ezahlte Preis schwankte zwischen 1,70 und 2,80 Mark für 100 Kilogrm. ie Höhe desselben war im Wesentlichen davon abhängig, ob ein geisser Procentsatz (25 bis 40 Proc.) der Rübenrückstände (Schnitzel) en Lieferanten unentgeltlich zurückgegeben werden musste oder nicht, im Theil auch wurde der Preis danach bemessen, ob die Rüben gereiigt und von Kopf und Wurzelende befreit geliefert wurden oder nicht. 'eber den Werth der Rübenschnitzel als Viehfutter wird angegeben, iss 500 Kilogrm. ungefähr 100 Kilogrm. Heu gleichkommen, und dass ir 100 Kilogrm. derselben durchschnittlich 0,60 Mark bezahlt wurden 5. 723).

Im Betriebsjahr 1881/82 haben 187, also mehr als die Hälfte der eutschen Zuckerfabriken, ihre eigene Melasse ganz oder zum Theil nd theilweise auch noch zugekaufte Melasse entzuckert, und zwar 134 1880/81 121 und 1879/80 111) mittels der Osmose, 53 (1880/81 39 nd 1870/80 35) mittels eines der übrigen Entzuckerungsverfahren.)as Osmoseverfahren wird zwar im Allgemeinen nicht für weiter entickelungsfähig gehalten, immerhin wird von einer bemerkenswerthen 'erbesserung desselben durch Anwendung von sogenanntem Entlastungsapier (S. 747), welches als Ueberzug des kostspieligen Pergamentpapiers ienen und dasselbe länger wirkend erhalten soll, berichtet und weiter itgetheilt, dass für eingedicktes Osmosewasser ein lohnender Absatz an hemische Fabriken sich gefunden hat (S. 751). Ueber die Resultate es Osmoseverfahrens liegen von 68 Fabriken genaue Angaben vor, woach in denselben aus zusammen 37547,5 Tonnen Melasse im Ganzen 437,4 Tonnen Rohzucker, also durchschnittlich aus 100 Kilogrm. Ielasse 22,47 Kilogrm. Zucker gewonnen worden sein sollen. Der Rübenverbrauch zur Gewinnung eines Kilogrm. Zucker in den mit Osnose verbundenen Fabriken wird von der Direktivbehörde der Provinz Sachsen durchschnittlich auf 10,14 Kilogrm. gegen 10,75 Kilogrm. im 'orjahre angegeben. Bemerkt muss werden, dass neben eigentlicher icht mehr krystallisirbarer Melasse vielfach Ablaufsyrup vom II. Produkt osmosirt wird, und dass der Osmoseprocess entweder nur einmal usgeführt oder zwei-, dreimal und öfter wiederholt wird. Bei nur einnaliger Osmosirung sind in 14 Fabriken (von den erwähnten 68) aus usammen 6488,1 Tonnen Melasse u. dgl. im Ganzen 1246,8 Tonnen der 19,22 Proc. Rohzucker gewonnen worden. Von den anderen Ent-

zuckerungsverfahren ist in 44 Rübenzuckerfabriken die Elution (nach Scheibler-Seyffarth-Bodenbender, Manoury, Eisfeldt u. s. w.), in 4 das Substitutionsverfahren, in 3 das Fällungsverfahren und in 2 das Strontianverfahren in Anwendung gekommen (S. 751). Aus den vorliegenden specielleren Angaben ist zu entnehmen, dass mittels der verschiedenen Elutionsmethoden in 31 Fabriken aus zusammen 46466,1 Tonnen Melasse bezw. Ablaufsyrup, 16436,9 Tonnen oder 35,37 Proc. Rohzucker, und in 2 Fabriken auf dem Wege der Substitution aus 1707,0 Tonnen Melasse 547,5 Tonnen oder 32,07 Proc. Rohzucker dargestellt worden sind, wobei übrigens zu bemerken ist, dass diese Angaben im Wesentlichen auf Berechnungen und Schätzungen beruhen, da ein Auseinanderhalten der bei der Verarbeitung der Rüben einerseits und der aus der entzuckerten Melasse andererseits gewonnenen Zuckermengen meist nicht durchführbar ist. Unter diesem Vorbehalt berechnet die Direktivbehörde für die Provinz Sachsen den Rübenverbrauch zur Gewinnung eines Kilogrm. Rohzuckers in den mit Elution verbundenen Fabriken durchschnittlich auf 9,00 Kilogrm. gegen 9,96 Kilogrm. des Vorjahres, und ohne Berücksichtigung derjenigen Zuckermengen, die aus angekaufter oder aus früheren Jahren stammender Melasse gewonnen sind, auf 9,55 Kilogrm. gegen 10,37 Kilogrm. im Vorjahre. Bezüglich des Strontianverfahrens theilt die gleiche Direktivbehörde mit, dass dasselbe bis jetzt sich als sehr vortheilhaft erwiesen hätte, und seine weitere Verbreitung bestimmt zu erwarten sei. Hervorzuheben ist, dass ausser den aufgeführten 2 Rübenzuckerfabriken im Vorjahre 1881/82, soweit bekannt, noch 2 Zuckerraffinerien, welche keine Rüben verarbeiten, mittels des Strontianverfahrens Zucker aus Melasse gewonnen haben, dass aber die Produktion dieser letztgedachten Fabriken in die nachstehende Statistik nicht aufgenommen ist. Nach den ebenfalls nur theilweise vorliegenden Angaben sollen die Fabrikationskosten, d. h. die Gesammtausgabe für die rohen Rüben, Steuer, Arbeitslöhne, Brenn- und sonstiges Betriebsmaterial, Zinsen des Anlagekapitals u. s. w., in den einzelnen Fabriken auf 4,52 bis 6,40 Mark für je 100 Kilogrm. der verarbeiteten Rüben sich berechnen und durchschnittlich etwas höher gewesen sein, als im Vorjahre, da die Arbeitslöhne etwas gestiegen waren. Die Zuckerpreise standen günstig, da Oesterreich und Frankreich verhältnissmässig weniger gute Rübenernten hatten, und der Zuckerexport besonders nach England daher hauptsächlich den deutschen Zuckerproducenten zufiel. Im Allgemeinen sollen die finanziellen Resultate des Betriebsjahres 1881/82 für die deutschen Rübenzuckerfabriken recht gut gewesen sein und vielen Fabriken die Vertheilung hoher Dividenden gestattet haben. Diese günstigen Ergebnisse sollen nicht allein der guten Qualität der im Jahre 1881 geernteten Rüben, sondern auch dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die hohe Leistungsfähigkeit der Fabriken einen frühzeitigen Betriebsschluss herbeiführte, wodurch einem grösseren Sinken des Zuckerwerthes der Rüben, das bei der milden Witterung des Winters unvermeidlich geblieben wäre, vorgebeugt wurde.

Ein- und Ausfuhr von Zucker, erhobener Zollbetrag …

Grenzstrecke des Ein- und Ausgangs	Einfuhr: Raffinirter u. dergl. Zucker zu 30 M. Zoll	Einfuhr: Rohzucker zu 24 M. Zoll	Einfuhr: Syrup zu 15 M. Zoll	Einfuhr: Melasse zu Branntwein (frei)	Erhobener Zollbetrag	Ausfuhr gegen Ausfuhrvergütung: Kandis- u. dergl. Zucker zu 23 M.	Ausfuhr gegen Ausfuhrvergütung: Anderer harter Zucker zu 21,60 M.	Ausfuhr gegen Ausfuhrvergütung: Rohzucker zu 18,80 M.	Ausfuhr: Zucker ohne Ausfuhrvergütung	Ausfuhr: Melasse und Syrup
	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.	Mark	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.	100 Kilog.
Dänemark	8	18	12	—	844	4 105	3 165	—	71	94
1880/81	4	24	5	—	772	3 739	5 563	—	162	226
Ostsee	368	3 232	5 168	—	166 110	106 528	12 070	287 884	16	75 223
1880/81	346	1 041	5 602	—	119 376	87 106	16 874	141 753	27	70 763
Russland	6	—	0,2	277	172	11	17	—	3	—
1880/81	8	—	1	687	261	—	—	—	14	—
Oesterreich . . .	35	176	35	4 311	5 780	5	0,1	—	41	792
1880/81	15	64	200	47 823	4 982	106	52	—	11	923
Schweiz	151	29	0,1	—	5 009	53 614	682	671	5	3 063
1880/81	419	2	1	—	12 450	45 277	911	639	13	2 759
Frankreich . . .	7 364	453	995	—	246 707	—	—	—	92	4 426
1880/81	7 914	250	991	—	258 295	—	1	4 405	75	4 197
Belgien	144	168	109	—	9 994	48 867	—	22 861	19	27 172
1880/81	90	598	6	—	17 140	47 468	446	18 359	34	33 616
Niederlande . . .	7 458	8 376	1 109	—	441 408	8 995	2 290	249 185	345	49 233
1880/81	8 576	6 536	893	—	427 520	7 123	1 490	130 266	75	8 961
Nordsee	383	43	833	—	24 999	—	222	3 001	2	22 672
1880/81	342	1	1 259	—	29 158	155	6	—	18	15 575
Zollausschlüsse a/Elbe	5 208	2 497	24 200	—	578 847	143 658	117 019	1 733 002	13	28 257
Zollausschl. überhaupt	6 099	2 554	24 259	—	616 978	161 748	124 130	1 975 299	21	28 425
1880/81	4 931	4 136	24 259	—	610 705	150 038	180 229	1 918 776	48	23 686
Nicht ermittelt . .	0,3	—	3	—	55	—	—	—	—	—
1880/81	9	—	3	—	308	—	—	—	—	—
Zur Niederlage . .	—	—	—	—	—	15 287	1 554	409	—	121
1880/81	—	—	—	—	—	12 775	1 242	222	579	76
Summe	22 016	15 049	33 139	4 588	1 518 056	399 160	144 130	2 539 310	615	211 221
1880/81	22 654	12 652	33 220	48 510	1 480 967	353 787	206 814	2 214 420	1056	160 782

Die Ergebnisse der Betriebsjahre 1871/72 bis 1881/82.

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Zuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung des Rohmaterials.

	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen den Saft mittels		An Rüben wurden verarbeitet			Auf 1 Hektar wurden Rüben gewonnen
		Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Diffusion	anderer Verfahren	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	zusammen	
						100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.
1871/72 . .	311	1918	18 149	52	259	3 634 736	18 874 446	22 509 182	204
1872/73 . .	324	2073	19 910	63	261	7 194 654	24 620 854	31 815 508	254
1873/74 . .	337	2200	21 941	80	257	9 632 452	25 655 187	35 287 639	272
1874/75 . .	333	2230	22 699	113	220	11 858 037	15 709 414	27 567 451	206
1875/76 . .	332	2297	23 312	157	175	23 350 417	18 262 425	41 612 842	293
1876/77 . .	328	2367	24 910	197	131	24 025 883	11 474 483	35 500 366	252
1877/78 . .	329	2410	25 775	224	105	30 603 293	10 306 387	40 909 680	274
1878/79 . .	324	2490	26 869	258	66	39 663 155	6 624 322	46 287 477	289
1879/80 . .	328	2624	29 573	291	37	44 609 073	3 443 542	48 052 615	252
1880/81 . .	333	2809	32 256	309	24	60 597 460	2 624 570	63 222 030	327
1881/82 . .	343	3043	35 463	324	19	61 024 847	1 694 632	62 719 479	283

Betriebsresultate der Zuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets [1].

	Aus den versteuerten Rüben wurden gewonnen			Aus 100 Kilogrm. versteuerter Rüben wurden gewonnen						Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden gewonnen				Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker waren an Rüben erforderlich		
		und hieraus		Füllmasse		Rohzucker aller Produkte		Melasse		Rohzucker		Melasse				
	Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	im Ganzen
	100 Kgr.	100 Kgr.	100 Kgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	Kilgr.	100 kg.	100 kg	100 kg
1871/72	2 629 931	1 864 419	638 917	11,68		8,28		2,84		70,49		24,29		—	—	12,07
1872/73	3 716 170	2 625 511	915 887	11,90	11,61	8,39	8,21	3,18	2,79	70,46	70,71	26,69	24,03	11,92	12,18	12,11
1873/74	4 121 142	2 910 407	1 058 183	12,04	11,54	8,55	8,13	3,36	2,86	71,04	70,46	27,88	24,81	11,69	12,30	12,12
1874/75	3 680 442	2 564 124	976 028	13,68	13,10	9,59	9,08	3,72	3,40	70,04	69,35	27,21	25,97	10,43	11,01	10,75
1875/76	5 028 183	3 580 482	1 339 524	12,29	11,82	8,74	8,43	3,38	3,00	71,13	71,32	27,54	25,44	11,44	11,86	11,62
1876/77	4 055 036	2 894 227	1 111 011	11,57	11,11	8,23	7,56	3,24	2,91	71,17	71,43	27,95	26,20	12,14	12,53	12,27
1877/78	5 155 951	3 780 091	1 228 128	12,89	11,74	9,43	8,66	3,07	2,81	73,18	73,76	23,79	23,92	10,60	11,55	10,82
1878/79	6 761 803	4 261 551	1 336 515	12,57	11,73	9,28	8,78	2,92	2,71	73,83	74,80	23,21	23,12	10,78	11,40	10,86
1879/80	5 544 094	4 094 152	1 313 709	11,58	10,94	8,55	8,12	2,74	2,57	73,82	74,22	23,71	23,50	11,69	12,32	11,74
1880/81	7 393 360	5 559 151	1 649 842	11,73	10,80	8,82	8,20	2,62	2,29	75,16	75,93	22,36	21,16	11,34	12,19	11,37
1881/82	7 740 044	5 997 223	1 508 129	12,37	11,40	9,57	8,98	2,41	2,10	77,45	78,76	19,51	18,41	10,44	11,13	10,46

1) Die Betriebsjahre 1871/72 bis 1879/80 umfassen je die Zeit vom 1. September bis 31. August, das Betriebsjahr 1880/81 die Zeit vom 1. September bis 31. Juli und 1881/82 vom 1. August bis 31. Juli.

Ein- und Ausfuhr von Zucker.

	Einfuhr				Ausfuhr				
					Gegen Ausfuhrvergütung				
	Raffinirter Zucker	Rohzucker	Syrup	Melasse zur Branntweinbereitung	Kandis- u. dergl. Zucker	Anderer harter Zucker	Rohzucker	Zucker ohne Ausfuhr-Vergütung	Melasse und Syrup
	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.
1871/72	127 305	315 832	73 298	81 341	41 763	16 328	56 665	19 394	8 563
1872/73	124 886	97 562	69 323	23 716	51 331	28 472	81 777	8 043	35 559
1873/74	161 483	84 148	61 021	50 422	41 120	26 310	118 092	21 182	79 363
1874/75	141 010	89 133	56 587	50 335	39 452	15 359	28 838	16 531	79 829
1875/76	145 273	24 526	48 397	4 748	47 125	25 329	458 942	19 588	84 588
1876/77	77 097	10 172	53 189	28 600	73 935	43 423	462 189	9 857	122 624
1877/78	49 153	11 674	41 028	7 054	140 013	83 416	712 010	6 764	148 744
1878/79	39 012	15 304	38 329	31 827	193 561	113 966	1 034 718	2 243	174 507
1879/80	29 831	16 764	28 996	72 369	252 364	97 052	951 616	2 073	171 576
1880/81	22 654	12 652	33 220	48 510	353 787	206 814	2 214 420	1 056	160 782
1881/82	22 016	15 049	33 139	4 588	399 160	144 130	2 539 310	615	211 221

Zuckerverbrauch und Ertrag der Zuckerabgaben im Zollgebiet.

	Produktion von Rohzucker	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt	Produktion und Einfuhr zusammen	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt	Verbrauch überhaupt	Verbrauch auf den Kopf der jeweil. Bevölkerung	Abgabenertrag: Rübenzuckersteuer	Abgabenertrag: Eingangszoll vom Zucker	Abgabenertrag: Zusammen	Abgabenertrag: Ausfuhrvergütungen	Abgabenertrag: Nettoertrag	Abgabenertrag: Auf den Kopf der jeweil. Bevölkerung
	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	Kilogrm.	Kgr.	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
1871/72	1 864 419	497 553	2 361 972	144 043	2 217 929	5,4	36 014 691	12 498 225	48 512 916	3 875 916	44 637 000	1,09
1872/73	2 625 511	274 413	2 899 924	184 721	2 715 203	6,6	50 904 813	7 127 469	58 032 282	3 201 150	54 831 132	1,33
1873/74	2 910 407	297 101	3 207 508	228 466	2 979 042	7,2	56 460 222	7 778 976	64 239 198	3 595 569	60 643 629	1,46
1874/75	2 564 124	284 465	2 848 589	120 125	2 728 464	6,5	44 107 920	7 217 593	51 325 513	1 641 786	49 683 727	1,18
1875/76	3 580 482	213 245	3 793 727	573 910	3 219 817	7,6	66 580 546	5 672 131	72 252 677	8 888 608	63 364 069	1,49
1876/77	2 894 227	129 354	3 023 581	621 950	2 401 631	5,6	56 800 570	3 353 926	60 154 496	11 389 541	48 764 955	1,14
1877/78	3 780 091	89 889	3 869 980	990 119	2 879 861	6,6	65 455 491	2 369 082	67 824 573	17 855 173	49 969 400	1,15
1878/79	4 261 551	84 489	4 346 040	1 406 970	2 939 070	6,7	74 059 961	2 111 772	76 171 733	25 359 970	50 811 763	1,16
1879/80	4 094 152	76 708	4 170 860	1 370 619	2 800 241	6,3	76 875 459	1 729 536	78 604 995	24 141 395	54 463 600	1,23
1880/81	5 559 151	63 357	5 622 508	2 863 180	2 759 328	6,2	101 163 969	1 480 967	102 644 936	56 547 988	46 096 948	1,03
881/82	5 997 223	58 408	6 055 631	3 175 818	2 879 813	6,4	100 351 163	1 518 056	103 869 219	43 412 561	58 456 658	1,29

Die Gährungsgewerbe.

A. *Gährung und Hefe.*

Die Nägeli'sche Theorie der Gährung ausserhalb der Hefezellen ist nach Versuchen von A. Mayer[1]) nicht richtig. — C. Nägeli[2]) bemerkt dazu, wenn die Gährungserscheinung auch wie alle physiologischen Vorgänge durch physikalische und chemische Bewegungen zu stande kommt, so werden diese doch durch die Verschlingungen im lebenden Organismus ganz ausserordentlich compliciert. Bei rein physikalischen und chemischen Fragen, d. h. bei solchen, welche die Stoffe ausserhalb der organischen Welt betreffen, kann ein einziger Versuch, der mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wird, eine sichere Antwort geben, da fernere, in gleicher Weise angestellte Versuche nichts an seinem Ergebniss abändern. Bei physiologischen Versuchen verhält sich die Sache anders, weil man mit Organismen nicht einfach, wie mit unorganischen Körpern operiren kann. Zuerst muss man sich eine genaue Kenntniss ihrer Natur aneignen und mit Hilfe derselben die Versuche modificiren und vervielfältigen. Was insbesondere die Gährungsversuche betrifft, so sind dieselben zugleich Kulturexperimente und setzen, wenn sie nicht resultatlos ausfallen sollen, die hinreichende Kenntniss der Lebensbedingungen und der Gewohnheiten der zu cultivirenden Wesen nothwendig voraus. Der Mangel dieser Erfordernisse ist der Grund, warum die zahlreichen Versuche über Gährung, die meistens von Chemikern, zum Theil auch von Morphologen angestellt wurden, zu so widersprechenden Behauptungen Veranlassung gegeben haben. Wer mit einem oder einigen wenigen Experimenten eine bestimmte Frage gelöst zu haben glaubt, gibt sich in der Regel einer Täuschung hin; würde er die Experimente wiederholen, so erhielte er oft ganz andere Ergebnisse und käme zu der Einsicht, dass er gewisse, die Störung veranlassende Lebensbedingungen nicht berücksichtigte, und dass er sie erst kennen lernen muss, um bei besser angestellten Experimenten die Störung vermeiden zu können. Die Versuche von Mayer bezeichnet er als mangelhaft, und weist daher dessen Angriffe zurück.

Die Gährung der Stärke bei der Herstellung von Chicha, eines an Alkohol reichen weinartigen Getränkes, welches seit undenklichen Zeiten von den Indianern in Amerika durch Kochen des ungekeimten Mais bereitet wird, den sie auf einem Stein zerstossen und dann der Gährung überlassen, wird nach V. Marcano[3]) durch einen, in der Form von Vibrionen, Hefe ähnlichen Zellen und Mycelfäden auftretenden Organismus bewirkt, welcher sich auf der äusseren Haut der Maiskörner findet.

---

1) Zeitschrift f. Biologie 18 S. 522.
2) Zeitschrift f. Biologie 18 S. 543.
3) Compt. rend. 95 S. 345 und 856.

Einfluss des Invertins auf die Vergährung von Rohrzucker. Rohrzucker als solcher ist bekanntlich nicht gährungsfähig, sondern muss erst durch Inversion mit verdünnter Säure oder mittels des Invertins der Hefe in Dextrose und Lävulose gespalten werden. Die Spaltung des Invertins soll nun, wie man nach Berthelot und Bechamp annimmt, ausserhalb der Zelle und in kürzester Zeit erfolgen, indem das Ferment in die äussere Lösung diffundirt und in unbegrenzter Weise unabhängig vom Gährungsprocesse die Spaltung des Zuckers vornimmt. Man unterlässt es daher in der Praxis, bei der Vergährung Rohrzucker haltiger Stoffe dieselben zuvor durch Säure zu invertiren, in der Annahme, dass die Invertirung des Rohrzuckers durch das in der Hefe enthaltene Invertin weit schneller vor sich gehe, als die Gährung der entstandenen Invertzuckermengen fortschreiten kann. E. Bauer[1]) hat nun 40 Grm. Rohrzucker mit Salzsäure invertirt, die Lösung mit Kali neutralisirt, mit 5 Grm. Bierhefe, 1 Kubikcentim. gesättigter Weinsäurelösung und so viel Wasser versetzt, dass 400 Kubikcentim. Flüssigkeit erhalten wurden. Ferner wurden 40 Grm. Rohrzucker ohne Invertirung, aber mit 0,86 Grm. Chlorkalium versetzt, in gleicher Weise zur Gährung bei 30⁰ angesetzt. Die entwickelten Kohlensäuremengen betrugen in:

	19 Stunden	42 Stunden	68 Stunden
Invertirt	1,0 Grm.	4,0 Grm.	7,8 Grm.
Rohrzucker . . .	0,1	2,1	5,1

Bei der invertirten Probe fand daher anfangs eine ungleich lebhaftere Gährung statt als bei der nicht invertirten. Die Zunahme der Schnelligkeit der Gährung beim Rohrzucker erklärt sich daraus, dass durch die Wirkung der Säure zugleich mit der des Invertins nach und nach immer grössere Mengen von Traubenzucker gebildet und sich die Proben demnach in ihrer Zusammensetzung immer mehr und mehr einander nähern werden, was durch die Verlangsamung der Gährung bei der Probe mit invertirtem Zucker, welche, theils durch die gebildeten Gährungsprodukte, theils durch das hervortretende Uebergewicht der schwerer gährenden Lävulose herbeigeführt, noch beschleunigt werden wird. In der Praxis der Schnellgährung, wo die Zeiträume weit kürzer sind als in dem vorliegenden Versuche, liesse sich daher vom Invertiren voraussichtlich eine günstige Wirkung erwarten. Dort jedoch, wo die Fabrikation von Spiritus aus Melasse mit Potaschegewinnung verbunden ist, wird man davon absehen müssen, um nicht die Ausbeute an kohlensaurem Kalium zu schädigen (vgl. J. 1881. 735).

Die Ausnutzung der Stickstoff haltigen Stoffe in der Presshefefabrikation untersuchte M. Hayduck[2]). Um den Antheil des in den Rohstoffen enthaltenen Stickstoffes zu bestimmen, welcher von der Hefe assimilirt werden kann, wurden die fein geschrotenen Rohstoffe mit destillirtem Wasser von 50⁰, bezieh. mit verdünnter

1) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 305.

2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 90.

Säure bei derselben Temperatur ausgezogen; im Filtrat wurde die Gesammtmenge der aufgelösten Proteïne bestimmt, dann in der Flüssigkeit, nach Zusatz einer geeigneten Menge Zucker, Hefe ausgesäet und nach beendeter Hefenentwicklung der Stickstoff abermals bestimmt. Den Unterschied zwischen dem jetzt in der Lösung befindlichen und dem gesammten vorher darin enthaltenen Stickstoff gab die von der Hefe assimilirte Stickstoffmenge. Fein geschrotener, 10 Proc. Proteïn enthaltender Roggen wurde mit 50° warmem Wasser ausgezogen und zwar bei verschiedenen Versuchen 1 bis 8 Stunden, um die Versuchsdauer zur Lösung einer möglichst grossen Menge von Proteïnstoffen festzustellen. Bei 1stündiger Behandlung lösten sich 33,3 Proc. des gesammten Proteïns, bei den 6 bis 8 Stunden dauernden Versuchen 38 Proc. Ein gewisser Theil der Proteïnstoffe des Roggens ist somit im Wasser sehr leicht löslich, so dass in 1 Stunde fast ebenso viel in Lösung übergeführt wird als in 8 Stunden. Bei dem 1stündigen Versuche waren in der Lösung 8 Proc. assimilirbares Proteïn, beim 6stündigen 16 Proc. vorhanden, so dass man aus der erhaltenen Menge des gelösten Proteïns durchaus keine Schlüsse auf die Brauchbarkeit der Lösung zur Hefenernährung ziehen kann. Dieses Resultat war um so überraschender, als sich bei der länger dauernden Einwirkung des warmen Wassers auf den Roggen nur eine äusserst geringe Säuremenge gebildet hatte, so dass man kaum glauben sollte, dass durch eine so geringe Säuremenge eine so starke Peptonisirung stattgefunden haben kann. Es wäre ja allerdings auch möglich, dass die Peptonisirung in diesem Falle auf eine andere Ursache zurückzuführen ist. In derselben Weise behandelter Mais gab an Wasser von 50° 12 Proc. lösliches Proteïn ab, und zwar wurde beim 8stündigen Versuch nicht mehr gelöst als in 4 Stunden. Assimilirbar waren bei 4stündiger Versuchsdauer 6, bei 8stündiger 7 Proc. des gesammten Proteïns. Von dem Maisproteïn sind daher viel geringere Mengen im Wasser löslich als von dem Roggenproteïn; jedoch ist ein sehr hoher Procentsatz des gelösten Maisproteïns zur Ernährung der Hefe verwendbar. Es wurde ferner derselbe Roggen, welcher zu den ersten Versuchen gedient hatte, mit halbprocentiger Milchsäure bei 50° behandelt. Es gingen 51 Proc. des gesammten Proteïns bei 2stündiger Einwirkung der Säure in Lösung, bei 6stündiger Einwirkung 60 Proc. An assimilirbarem Stickstoff waren bei 2stündiger Einwirkung 12 Proc. in der Lösung vorhanden, bei 6stündiger Einwirkung waren 31 Proc. des gesammten Proteïns assimilirbar, also beinahe das 3fache. Während also wieder eine verhältnissmässig unbedeutende Menge mehr Proteïn in 6 Stunden als in 2 Stunden in Lösung gegangen war, hatte dagegen die Milchsäure eine stark peptonisirende Wirkung auf das gelöste Roggenproteïn ausgeübt. Auf die Auflösung bezieh. Peptonisirung des Maisproteïns war die Milchsäure ohne Wirksamkeit. Versuche mit Gerstenmalz, welches ebenfalls mit Wasser und halbprocentiger Milchsäure ausgezogen wurde, ergaben, dass sich schon in kurzer Zeit sehr bedeutende Proteïnmengen aus dem Malz ausziehen lassen. In 2 Stunden

den aus geschrotenem trockenem Malz bei der Behandlung desselben Wasser von 50° 43 Proc. des gesammten Proteïns gelöst, in 8 Stun-46 Proc. Assimilirbar waren bei 2stündigem Versuch 28 und bei ndigem 29 Proc. des gesammten Proteïns. Längere oder kürzere wirkungsdauer war somit ohne Einfluss auf die Lösung und die Pepsirung der Stickstoff haltigen Bestandtheile des Malzes, welche zum sen Theile nicht als Proteïne, sondern zur Gruppe der Amide ge-nd anzusehen sind. Diese lösen sich im Wasser leicht auf und be-en nicht erst, wie die Proteïne, einer chemischen Veränderung, um der Hefe assimilirt zu werden. Jedenfalls bewirkt der Keimungs-ess eine tiefgehende Veränderung der Proteïnstoffe der Getreide-n. Ein Versuch mit Roggenmalz ergab dem entsprechend, dass unter chen Versuchsbedingungen aus einem Roggen 37 Proc. des gesammten teïns, aus dem daraus dargestellten Roggenmalz dagegen 60 Proc. gesammten Proteïns gelöst wurden. Ein Zusatz von Milchsäure auch beim Roggenmalz keinen günstigen Einfluss auf die weitere lösung bezieh. auf die Peptonisirung des Roggenmalzproteïns aus . J. 1880. 695).

Um festzustellen, in welchem Grade eine Kartoffelmaische gnet ist, die Hefe zu ernähren, wurde eine filtrirte Kartoffelmaische, he Malz und Kartoffeln im Verhältniss von 1 zu 24 enthielt, auf 12° harometer verdünnt. Die Analyse zeigte, dass die Kartoffelmaische Proc. gelösten Stickstoff enthielt, also ungefähr ebenso viel wie die in erwähnte Getreidemaische; aber während in der letzteren nur les gelösten Stickstoffes im assimilirbaren Zustande vorhanden war, ielt die Kartoffelmaische 60 Proc. assimilirbaren Stickstoff. Die n ausgesäete Hefe vermehrte sich ausserordentlich stark. Es ist ein verbreiteter Irrthum, dass die Kartoffelmaische arm an Stickstoff weil die Kartoffel nur eine geringe Menge Proteïn enthalte und weil h die hohe Dämpfungstemperatur die Proteïne in einer für die Hefen-hrung ungünstigen Weise verändert werden sollen. Die Kartoffeln alten den Stickstoff nicht nur in genügender Menge, sondern auch iner für die Bedürfnisse der Hefe sehr passenden Form, so dass die toffeln, soweit es sich um die Hefeproduktion handelt, als ein sehr s Zumaischmaterial zur Presshefenmaische zu bezeichnen sind (vgl. 09). Es wird nun eine weitere Aufgabe sein, dahin zu wirken, dass grössere Menge Proteïn in Lösung geführt wird, als bis jetzt mög-ist. Bei Verwendung von Roggen löst sich zwar eine gewisse ge von Proteïn auf; aber diese Proteïnmenge ist von verhältniss-ig geringer Bedeutung für die Hefenernährung, wenn die Proteïne t vorher peptonisirt werden. Dies wird durch Säuren und zwar, es scheint, am besten durch Milchsäure bewirkt; doch wird ein tiges Resultat erst durch eine sehr lange Einwirkung der Säure icht. Hiernach erscheint es geboten, bei der Presshefefabrikation Einwirkung der Säuren auf das Roggenproteïn behufs Peptonisirung, he bis jetzt bekanntlich in den Presshefefabriken meist nur sehr

kurze Zeit in Anspruch nimmt, möglichst zu verlängern. Je länger die Säure einwirkt, desto grösser ist der Gehalt der Maische an assimilirbarem Stickstoff haltigen Stoffen und desto grösser wird auch der Ertrag an Hefe.

Den Einfluss des Alkoholes auf die Entwicklung der Hefe untersuchte M. Hayduck[1]). Er fand, dass in einer bei 30° zur Gährung angestellten, 15 Proc. Zucker und die nöthigen Aschenbestandtheile enthaltenden Lösung der vorhandene Stickstoff von der Hefe vollständig assimilirt wurde, wenn nicht mehr als 0,25 Proc. Asparagin, also 0,0465 Proc. Stickstoff in der Lösung vorhanden war. In Nährlösungen, welche 0,5 Proc. Asparagin enthielten, geschah dies nicht mehr, es musste somit durch die Gährung ein der Hefenentwicklung nachtheiliger Stoff gebildet sein. Von den bei der normalen Gährung gebildeten Stoffen sind Bernsteinsäure, Glycerin und die Stickstoff haltigen Ausscheidungsprodukte in den vorkommenden Mengen vollkommen unschädlich; dagegen scheinen die Fuselöle einen sehr nachtheiligen Einfluss auszuüben. 0,5 Proc. Amylalkohol reichten hin, um in einer 10procentigen Zuckerlösung die Gährwirkung der Hefe erheblich zu schädigen, während 2 Proc. Amylalkohol die Gährung gänzlich unterdrückten. Der Gehalt der Maische an Fuselölen ist aber wohl so gering, dass ein bedeutender Einfluss desselben auf den Verlauf der Gährung nicht wahrscheinlich ist. Bekanntlich wirkt der Alkohol gährungshemmend und zwar hört nach Brefeld das Wachsthum der Hefe in einer 14,8 Vol.-Proc. Alkohol enthaltenden Nährlösung auf; die Gährung hört auf, wenn der Alkoholgehalt 17,3 Vol.-Proc. erreicht, während nach Hayduck's Versuchen die Gährung unterdrückt wird, wenn die Versuchsflüssigkeit 15 Vol.-Proc. Alkohol enthält; verlangsamt wird die Gährung schon durch viel geringere Alkoholmengen. Um nun festzustellen, bei welchem Alkoholgehalt die Hefenbildung unterdrückt wird, wurden zwei Versuchsflüssigkeiten, deren jede im Liter 100 Grm. Rohrzucker, 2,5 Grm. Asparagin und die erforderlichen Aschenbestandtheile enthielt, durch je 2,5 Grm. Presshefe bei 30° in Gährung gebracht, nachdem die eine Probe mit 7,5, die andere mit 10 Vol.-Proc. Alkohol versetzt war. Nach 8 Tagen wurde die Hefenvermehrung durch Zählung und der Alkoholgehalt der Flüssigkeiten bestimmt:

Alkoholgehalt der Versuchsflüssigkeit Vol.-Proc.	Alkoholgehalt der vergohrenen Flüssigkeit Vol.-Proc.	Während des Versuches entstandener Alkohol Vol.-Proc.	Hefezellen in der Volumen-Einheit bei	
			Beginn des Versuches	Ende des Versuches
7,5	13,0	5,0	5,0	13,6
10,0	13,0	3,0	5,0	6,6

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 183.

Ein anfänglicher Alkoholgehalt von 7,5 Vol.-Proc. war somit der Hefenbildung bereits sehr nachtheilig; 10 Proc. Alkohol unterdrückten die Entwicklung der Hefe so gut wie vollständig. Um zu ermitteln, welchen Einfluss geringere Alkoholmengen auf die Hefe ausüben und bei welchem Alkoholgehalt eine nachtheilige Wirkung desselben auf die Entwicklung der Hefe beginnt, wurden 3 Flaschen, deren jede 1 Liter Versuchsflüssigkeit mit einem Alkoholgehalt von 0, 2 und 4 Vol.-Proc. enthielt, mit je 2,5 Grm. Hefe auf 16° gehalten. Nach 4tägiger Gährung wurden Hefenvermehrung und Alkoholgehalt bestimmt, dann wurde die Flüssigkeit noch 2 Tage bei 30° erhalten:

Anfänglicher Alkoholgehalt der Versuchsflüssigkeiten Vol.-Proc.	Alkoholgehalt nach 4tägiger Gährung Vol.-Proc.	Zunahme des Alkoholgehaltes Vol.-Proc.	Zahl der Hefenzellen in der Vol.-Einheit nach 4tägiger Gährung	Alkoholgehalt nach 6tägiger Vergährung Vol.-Proc.
0	3,45	3,45	37	6,0
2	4,6	2,6	29	8,0
4	6,1	2,1	25	9,7

Bei einem anfänglichen Alkoholgehalt von 6 Proc. betrug die Alkoholzunahme bei 16° innerhalb 5 Tage 2,2 Proc., die Zahl der Hefezellen nach der Gährung nur 11. Die Hefenentwicklung wird demnach schon durch geringe Alkoholmengen stark beeinflusst. Auf die Bildung der Hefe in Spiritusmaischen muss demnach der Alkohol ebenfalls grossen Einfluss haben. Bekanntlich beginnt in Maischen bald nach Anstellung derselben eine sehr lebhafte Bildung von Hefezellen. Sobald die Maische in wallende Gährung geräth, findet man in der Regel, dass die Hefenbildung beendet ist. Dies tritt je nach der Anstellungstemperatur früher oder später, im Durchschnitt ungefähr 30 Stunden nach dem Anstellen der Maische, ein. Während der übrigen Zeit der Gährung findet keine nennenswerthe Neubildung von Hefenzellen statt. Die Ursache dieser Erscheinung kann hier ebenso wie bei den erwähnten Versuchen entweder darin gesucht werden, dass ein für die Hefenentwicklung unentbehrlicher Bestandtheil der Maische verbraucht ist, oder dass eines der entstandenen Gährungsprodukte der weiteren Entwicklung der Hefe hinderlich wird. Die Kartoffel- und Getreidemaischen enthalten in dem Stadium der Gährung, in welchem die Hefenbildung aufhört, thatsächlich noch alle zur Ernährung der Hefe nöthigen Bestandtheile; doch ist zu berücksichtigen, dass die Stickstoff haltigen Bestandtheile in den Maischen nur theilweise in solcher Form enthalten sind, dass sie von der Hefe assimilirt werden können. Es kann daher vorkommen, dass eine Maische ausser allen anderen zur Ernährung der Hefe nöthigen Bestandtheilen auch Stickstoffverbindungen enthält und trotzdem zur Ernährung der

Hefe nicht mehr befähigt ist. Bezüglich des Einflusses des Alkoholes auf die Hefenbildung in Spiritusmaischen ergaben frühere Versuche, dass in Kartoffelmaischen die Hefenbildung beendet war, wenn sie 3,4 bis 5,9 Proc. Alkohol enthielten (vgl. J. 1880. 696), während nach obigen Versuchen die Hefe noch fähig ist, in einer 10 Proc. Alkohol enthaltenden Flüssigkeit zu sprossen. Es wurden nun in gewissen Zeitabständen der Alkoholgehalt der Maische und gleichzeitig die Hefenentwicklung durch Zählung bestimmt, ferner von jeder Probe Maischfiltrat mit einer frischen Aussaat von Mutterhefe aus der Brennerei zur Gährung angestellt. Zu Anfang wurde die Hefenaussaat und nach 24stündiger Gährung die Menge der entstandenen Hefe durch Zählung bestimmt. Die benutzte

Stundenzahl nach der Anstellung der Maische		Temperatur der Maische	Vol.-Proc. Alkohol der Maische	Zahl der Hefezellen in der Vol.-Einheit	Hefenbildung in dem Maischfiltrat mit frischer Hefenaussaat. Zahl der Hefezellen in der Volumen-Einheit bei	
					Beginn des Versuches	Ende des Versuches
Stdn.	Min.	17,0	0,55	3,9	—	—
13	40	18,1	1,75	18,4	4,2	20,0
18	25	19,4	2,6	22,3	2,3	14,7
21	50	21,6	3,75	29,0	5,5	13,6
25	55	23,7	5,0	40,7	5,0	11,3
28	55	26,3	6,5	41,9	5,6	9,5
31	55	27,5	7,7	42,1	4,2	8,4
34	55	28,8	8,7	41,7	3,7	5,2
38	5	28,8	9,05	41,9	4,1	3,9
43	10	28,8	9,45	—	2,7	2,6

Maische zeigte bei der Anstellung 19,1° Saccharometer, bei der Vergährung 1,2°. Die Hefenentwicklung in der Maische war demnach so gut wie beendet, als der Alkoholgehalt auf 5 Vol.-Proc. gestiegen war. Bei einer Aussaat von frischer Hefe fand aber noch Zellenbildung bei einem Alkoholgehalt der Maische von 8,7 Vol.-Proc. statt. Es ist sehr wohl denkbar, dass die in der Maische enthaltene Hefe, welche längere Zeit dem Einfluss des an Menge fortwährend zunehmenden Alkohols ausgesetzt ist, so geschwächt wird, dass ihre Fortpflanzungsfähigkeit schon durch einen geringeren Alkoholgehalt aufgehoben wird als frisch zugesetzte Hefe.

Um festzusellen, ob der Stickstoff der Maische ganz oder zum Theil für Hefe assimilirbar wird, wenn der Alkohol entfernt wird, wurde normal vergohrene Kartoffelmaische mit einem Alkoholgehalt von 9,25 Vol.-Proc. klar filtrirt und von jeder Hefe vollständig getrennt. In 400 Kubikcentim. dieses Filtrates wurden 20 Grm. Rohrzucker gelöst und wurde die erhaltene Flüssigkeit mit 1 Grm. Presshefe bei 30° zur Gährung angestellt. Es fand deutliche Gährung, aber keine Hefen-

bildung statt, der Stickstoffgehalt des Filtrates betrug vor der Gährung 0,129 Proc., nach 2tägiger Gährung 0,127 Proc., so dass kein Stickstoff durch Hefe aufgenommen war. Ein zweiter Theil des Maischfiltrates wurde durch Destillation vom Alkohol befreit und mit Wasser wieder auf das anfängliche Volumen ergänzt, dann filtrirt und wie die vorige Probe zur Gährung gebracht. Der Stickstoffgehalt des Filtrates betrug vor der Gährung 0,125, nach der Gährung 0,084 Proc. Die Hefe begann bald nach der Anstellung der Gährung lebhaft zu sprossen; das Gewicht der gebildeten Hefetrockensubstanz betrug 1,64 Grm., so dass bei einem Wassergehalt der normalen Hefe von 74 Proc. sich bei 1 Grm. Hefenaussaat 5,3 Hefe neu gebildet hatten. Nach der in gleicher Weise ausgeführten dritten Gährung betrug der Stickstoffgehalt nur noch 0,069 Proc., so dass nochmals 18 Proc. Stickstoff von der Hefe aufgenommen und von dem Gesammtstickstoff der vergohrenen Kartoffelmaische in beiden Gährungen noch 44 Proc. assimilirt waren. Die bisherige Annahme, dass Kartoffelmaischen Mangel an Stickstoff haltigen Nährstoffen haben, ist somit nicht richtig. Man gibt einer Kartoffelmaische, um den gewünschten Zuckergehalt zu erreichen, viel mehr Stickstoff haltige Nahrungsmittel, als von der Hefe während der Gährung aufgenommen werden können. Dieser Umstand ist gewiss auch von Bedeutung für die Anwendung der Schlempe bei der Bereitung der Kunsthefe. Man nahm bisher in der Regel nach Pasteur's Beobachtung, nach welcher wässeriger Hefenauszug ein vorzügliches Ernährungsmittel für Hefe ist, an, dass der Werth der Schlempe für die Hefenernährung dadurch bedingt sei, dass die in der vergohrenen Maische enthaltene Hefe beim Kochen im Destillirapparat ausgelaugt wird, dass also die Schlempe eine Abkochung von Hefe ist. In der aus concentrirten Kartoffelmaischen erhaltenen Schlempe sind aber jedenfalls die Stickstoff haltigen, von der Hefe während der Gährung nicht verwendeten Stoffe von ebenso grosser Bedeutung bei der Darstellung der Schlempehefe. Man darf wohl als sicher annehmen, dass die Maische bei 5 Proc. Alkoholgehalt noch Stickstoff haltige Nährmittel in genügender Menge enthielt und dass nicht der Mangel an diesen, sondern der Alkoholgehalt die Hefenentwicklung unterdrückt hat. Es wurde nun eine vergohrene Presshefenmaische aus Roggen, Darrmalz, und Buchweizen in derselben Weise behandelt wie die zum vorigen Versuch verwendete Kartoffelmaische. Die Presshefenmaische enthielt 5 Proc. Alkohol und fand beim Abdestilliren desselben eine reichliche Ausscheidung von Eiweissstoffen statt. Der Stickstoffgehalt des Alkohol haltigen Maischfiltrates betrug vor der Gährung 0,125, nach der Gährung 0,120 Proc., der Stickstoffgehalt des vom Alkohol befreiten, durch Wasserzusatz wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Maischfiltrates vor der Gährung 0,073, nach der Gährung 0,074 Proc. In beiden Versuchen mit vergohrener Presshefenmaische fand eine ziemlich lebhafte Sprossung der frisch zugesetzten Presshefe statt, nach obigen Analysen der Flüssigkeit aber offenbar auf Kosten ihres eigenen Stickstoffes. Es ergibt sich daraus, dass die in den Getreidemaischen

in grosser Menge enthaltenen coagulirbaren Eiweissstoffe der Hefe nicht als Nahrung dienen können. In beiden Versuchen enthielten die Versuchsflüssigkeiten einen sehr ungleichen Gehalt an gelöstem Stickstoff. Beim ersten Versuch waren die coagulirbaren Eiweissstoffe in Lösung enthalten, beim zweiten Versuch waren sie entfernt. Trotz des verschiedenen Stickstoffgehaltes fand in keinem der beiden Fälle eine Aufnahme von Stickstoff durch die Hefe statt. Es war also der in der Presshefenmaische enthaltene assimilirbare Stickstoff von der Hefe thatsächlich verbraucht worden; ein schädlicher Einfluss des Alkohols auf die Entwicklung der Hefe und die Aufnahme des Stickstoffes durch dieselbe war somit im vorliegenden Falle nicht zur Geltung gekommen.

Den Nährstoffbedarf der Hefe in Maismaischen erörtert A. Schrohe[1]). Die in Amerika gebräuchliche Herstellung von Spiritus aus Mais ist bei weitem nicht so gut durchgebildet als in Deutschland; doch ist es bemerkenswerth, dass man dort bei der Verarbeitung des Mais Roggen zusetzt, um der Hefe zu ihrer Kräftigung mehr Stickstoff zuzuführen.

Da Asparagin ein günstiges Nahrungsmittel für die Hefe ist, so empfiehlt Birner[2]) gedämpfte Leguminosen, Lupinen, Erbsen, Wicken u. s. w., welche als Material für die Darstellung des Asparagins in grossem Maasse dienen, bei der Hefefabrikation zu berücksichtigen (S. 804).

Das Verfahren zur Bereitung von Presshefe und Spiritus aus ungeschrotenem Getreide ohne Anwendung von Dampfdruck von F. Schuster in Prieborn (D. R. P. Nr. 16078) besteht darin, dass 100 Kilogrm. Getreide mit 200 Liter Wasser und 660 Kubikcentim. reiner Schwefelsäure bei 40° eingeweicht werden. Nach 48 bis 60 Stunden wird das so vorbereitete Material mit Wasser in den mit einer Maischmühle versehenen Vormaischbottich gebracht. Die Körner werden leicht und schnell zerrieben und erfolgt nun bei 60° die Verzuckerung viel rascher und vollständiger als sonst.

M. Delbrück[3]) bespricht die Verarbeitung der Kartoffeln auf Presshefe. Schuster (vgl. S. 809) und Burow dämpfen zu diesem Zweck die Kartoffeln unter Zusatz von Wasser; Ersterer setzt noch etwas Schwefelsäure hinzu. Der Druck wird auf sehr mässiger Höhe gehalten, oder es wird ohne Druck etwa $^3/_4$ Stunden lang gedämpft und dann aus dem Dämpfer mit Druck ausgeblasen. Eine Erhöhung des Druckes beim Dämpfen würde eine Färbung der Kartoffelmaische zur Folge haben, welche sich nachher der Hefe mittheilt. Weitere Vorsichtsmaassregeln sind nicht nöthig; nur empfiehlt Burow in den Dämpfer erst die Kartoffeln, das nöthige Wasser und dann sofort das zugehörige Maisschrot einzufüllen, die Mischung zusammen zu kochen und auszublasen. In Biesdorf wurde zuerst nach dem Schuster'schen

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 188.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 95.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 94.

Verfahren gearbeitet, wobei Bottiche von 2300 Liter Inhalt bis 32,5 Kilogrm. von Stärke freie Presshefe lieferten. Als aber statt mit Mutterhefe das saure Hefengut mit Presshefe angestellt wurde, hob sich die Ausbeute sofort auf 42,5 Kilogrm. Es wurden dann nach Burow auf 2300 Liter Maischraum eingemaischt: 110 Kilogrm. Roggen, 100 Kilogrm. Mais, 350 Kilogrm. Kartoffeln, 115 Kilogrm. Grünmalz und 50 Kilogrm. Buchweizen. Davon wurden erzielt im Durchschnitt 48 Kilogrm. von Stärke freie Presshefe — in einzelnen Fällen selbst 52,5 Kilogrm. — und 110 Liter 100procentiger Spiritus. Für 100 Liter Maischraum wurden demnach gewonnen: 2,08 Kilogrm. von Stärke freie Hefe und 4,78 Liter 100-procentiger Spiritus. Rechnet man nun 350 Kilogrm. Kartoffeln gleich 116,5 Kilogrm. Getreide und 115 Kilogrm. Grünmalz gleich 80,5 Kilogrm. Getreide, so erhält man eine Gesammtmaischung von 457 Kilogrm. Getreide auf 2300 Liter Maischraum bezieh. von rund 20 Kilogrm. Getreide auf 100 Liter Maischraum. 100 Kilogrm. lieferten danach 10,5 Kilogrm. von Stärke freie Presshefe und 14 Liter 100procentigen Spiritus. Nimmt man als Durchschnitt für Presshefefabriken mit Getreidemaischung eine Ausbeute von 10 Proc. Hefe und 12 Proc. Spiritus an so ergeben sich für die 350 Kilogrm. Kartoffeln 13,95 Kilogrm. Presshefe und 28,3 Liter Spiritus von 100 Proc., so dass 100 Kilogrm. Kartoffeln 4 Kilogrm. Presshefe und 8 Liter Spiritus von 100 Proc. ergeben. Danach muss die Ausbeute an Presshefe als eine vorzügliche bezeichnet werden, während die Spiritusausbeute wohl noch gesteigert werden könnte. Der Stickstoffgehalt dieser Hefe ist ebenso hoch als der aus reinem Roggen und Mais gemaischten Hefe, ihre Haltbarkeit ebenso gross als die der Roggenhefe. Wird dem letzten Waschwasser Schwefelsäure zugesetzt, so wird dadurch die Entwicklung der Bakterien gehindert, die Haltbarkeit der Hefe erhöht, die Farbe erheblich heller.

Um Presshefe aus Kartoffeln herzustellen werden nach F. Schuster in Prieborn (D. R. P. Nr. 17 621) 100 Kilogrm. Kartoffeln mit 30 Liter Wasser und Zusatz von 60 Kubikcentim. Schwefelsäure unter einem Druck von höchstens $^1/_2$ bis $^3/_4$ Atmosphären gekocht. Der erhaltene Kartoffelbrei wird im Vormaischbottich mit Malz unter Zusatz von 18 bis 23 Kilogrm. Roggen bei einer Temperatur von 58 bis 60° zu Presshefenmaische verarbeitet. Das Abwässern und Schlemmen der Hefe geschieht nach 30 bis 40 Minuten, um die reine Hefe von den leichteren, geringeren Hefezellen und anderen Verunreinigungen zu trennen (vgl. S. 808).

Nach J. Wehmer in Hankensbüttel (D. R. P. Nr. 18 569) werden 400 Kilogrm. rohe Kartoffeln zerrieben in den mit 200 Liter kalten Wassers angefüllten Vormaischbottich geschüttet und bis 50° erwärmt. Dann setzt man 30 Kilogrm. gequetschtes Grünmalz und 37,5 Kilogrm. Roggenschrot, sowie die entsprechende Menge Wasser von 50° hinzu, erhitzt auf 57°, setzt 3 Liter klare Schlempe hinzu, erwärmt auf 62° und bringt nach $1^1/_2$ Stunden in die Gährbottiche.

Nach F. Burow in Preetz (D. R. P. Nr. 18 575) [illegible]

einen Bottich von 2000 Liter Maischraum 300 Kilogrm. Kartoffeln, 100 Kilogrm. Mais, 100 Kilogrm. Roggen, 30 Kilogrm. Buchweizen und 70 Kilogrm. Grünmalz eingemaischt. Zu dem Hefengut kommen noch 20 Kilogrm. Grünmalz und 8 Kilogrm. Roggen. Das Hefengut wird 2 Tage vor dem Verbrauch mit soviel Wasser bei 62° eingemaischt, dass eine Concentration von 15 Proc. Zucker erlangt wird. Nach beendeter Verzuckerung wird das Hefengut der Säuerung überlassen, bis ein Säuregehalt von 2 bis 2,2 Proc. nach dem Titrirapparat eingetreten ist, darauf erforderlichenfalls abgekühlt und am dritten Tage 6 bis 7 Stunden vor dem Verbrauch mit 2,5 Kilogrm. stärkefreier Presshefe bei 25° unter Zugabe von 100 Kubikcentim. Schwefelsäure abgestellt. Ist die Vergährung bis auf die Hälfte des Zuckergehaltes erfolgt, wobei der Säuregehalt um 0,5 Proc. zugenommen haben muss, so wird das Hefengut mit 25 Liter 24- bis 25grädiger Maische vorgestellt und dann nach $^1/_2$stündigem Gähren der Hauptmaische unter nochmaliger Zugabe von 200 Kubikcentim. Schwefelsäure zugegeben. Bei der Herstellung der Hauptmaische werden zunächst die 300 Kilogrm. rein gewaschener Kartoffeln bei einer Zugabe von 600 Liter Wasser in den Hochdruckdämpfer gegeben, darauf wird Dampf zugelassen und, sobald das Wasser mit den Kartoffeln zum Kochen gelangt ist, die 100 Kilogrm. fein geschrotenen Mais langsam eingeschüttet und darauf das Mannloch geschlossen. Unter fortwährendem Entweichen des Dampfes bleibt die Masse $1^1/_2$ bis 2 Stunden dem Kochen überlassen. Während dieser Zeit wird das zerkleinerte Grünmalz unter genügender Wasserzugabe im Vormaischbottich mit dem fein geschrotenen Roggen und Buchweizen eingemaischt. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Sicherheit belastet, der Inhalt des Dämpfers bei einem Druck von 1 bis $1^1/_2$ Atmosphären in den Vormaischbottich entleert und das gesammte Maischmaterial bei einer Temperatur von 62° gar gebrüht. Darauf bleibt die Maische $^1/_2$ Stunde zur Verzuckerung stehen und wird dann mit dem Kühlen begonnen. Nun wird die Maische in den Gährbottich übergeführt, das Hefegut zugegeben und bei 25° abgestellt. Der Zuckergehalt der abgestellten Maische muss 11,5 bis 21,5 Proc., der Säuregehalt 0,4 bis 0,5 Proc. betragen.

Bei der Verwendung von Schlempe zur Presshefefabrikation soll man nach A. Schrohe[1]) die Schlempe in geschlossenen Fässern kühlen, sich überhaupt keines Kühlschiffes mehr bedienen, sondern das Klare mit Hähnen oder Knieröhren abziehen und über einen Kühler in die Gährbottiche ablassen. Wenn man nicht im Hauptgährbottich vorstellen will und wenn die Maische in Folge langsamen Kühlens durch einen Kühler nicht allzu langsam in den Gährbottich kommt, so kann man ohne Bedenken die Schlempe zuerst in die Gährbottiche lassen und dann, nachdem etwa $^1/_4$ der Maische beigemengt ist, gleich mit der Hefe anstellen. Geht es nicht an, nach dieser Art zu verfahren, und ist eine

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 265.

Pumpe nicht zu umgehen, so hebt man die gekühlte Schlempe zunächst in einen entsprechenden Behälter, welcher zugleich als Messgefäss dient, um sie aus diesem in die Gährbottiche abzulassen. Die so erhaltene Schlempe soll sich sehr gut zur Presshefefabrikation eignen. — C. Werchau[1]) empfiehlt die Herstellung der sog. Hopfenhefe; — Th. Quilitz[2]) bespricht die Herstellung von Roggenmalzhefe; — A. Schrohe[3]) die Bereitung von Anstellhefe in der amerikanischen Praxis.

Nach A. Zwergel[4]) muss man zur Erzielung einer haltbaren Presshefe überall während der Fabrikation das Hinzutreten von Spaltpilzen möglichst verhüten und verhindern, dass sich die Spaltpilze vermehren und die ihnen eigenthümliche Gährungsform einleiten. Man soll daher für reine Luft, reines Wasser und von Schimmelbildungen freies Malz sorgen, statt der Kühlschiffe Kühlapparate verwenden, die Schlempe möglichst frisch und klar zusetzen und für Einhaltung der richtigen Temperaturen sorgen. — J. Woesler in Wiegschütz (*D. R. P. Nr. 16 440) beschreibt eine Hefenmaischmaschine mit rotirender Wasserleitung und entgegengesetzt sich bewegendem Rührwerk.

Die Versuche von G. Heinzelmann[5]) über den Einfluss der Salicylsäure auf die Gährkraft der Hefe ergaben, dass ein Zusatz von 0,15 Grm. Salicylsäure auf 400 Kubikcentim. Zuckerlösung die Hefe vollständig tödtet, und dass ein Zusatz von 0,0375 Grm. rund 0,01 Proc., die grösste Gährkraft der Hefe hervorruft.

Nach J. Thausing[6]) hat man als Ursache der Hefeentartung in der Bierbrauerei auch den Mangel an Mineralstoffen in der Würze aufgeführt, besonders Mangel an Kalium und Phosphorsäure. Es ist jedoch noch nirgends sicher nachgewiesen, dass bei Hefeausartung Mangel an Mineralstoffen der Grund war, und noch nirgends war man im Stande, durch Zusatz von Mineralstoffen der Hefeausartung Einhalt zu thun, oder auch nur verbessernd auf den Gährungsverlauf einzuwirken. Der Versuch, die Peptone der Würze dadurch zu ersetzen, dass man der Hefe Stickstoff in Form von Ammoniumverbindungen und Nitraten zuführte, hat gezeigt, dass man dadurch die Hefe vor Ausartung nicht schützen kann. Ein Zusatz von Ammoniumcarbonat wirkt nachtheilig, da hierdurch der Vergährungsgrad des Bieres über das erlaubte Maass gesteigert wird. Man kann somit die Zusammensetzung der Würze durch künstliche Mittel nicht verbessern, muss daher Sorge tragen, dass sie bei der Gewinnung das sei, was sie sein soll. Erst in der neueren Zeit hat man die Bedeutung kennen gelernt, welche ein gewisser Gehalt der Gerste an Proteïnstoffen hat. Stärkereichthum bedingt die Ergiebigkeit

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 285.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 284; Dingl. polyt. Journ. 247 S. 463.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 72.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 347.
5) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 458.
6) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1882 S. 613.

der Gerste; Gehalt an genügenden Mengen von Einweissstoffen ist nothwendig, damit eine die Hefe gut ernährende Würze entstehe. Die Proteïnkörper erhalten beim Keimen der Gerste die Fähigkeit, spaltend auf die Stärke einzuwirken, und aus ihnen werden die Peptone gebildet. An Proteïn arme Gerste gibt ein Malz, in welchem die Stärke schwer verzuckert wird; es entstehen leicht an Zucker arme Würzen. Die Hefe gedeiht aber nur in solchen Würzen gut, deren Extract nicht viel unter 44 Proc. Zucker — als Dextrose berechnet — enthält, und nur dann erhält man sich gut klärende Biere. Genügende Mengen von Proteïnverbindungen in der Gerste sind nicht nur der Hefeernährung wichtig, sondern auch deshalb, weil die Peptone es sind, welche das Bier vollmundig und schaumhaltend machen. Lintner meint, Gerste müsse mindestens 10,5 Proc. Proteïnstoffe enthalten, soll gutes Bier erzeugt werden können. Oft geht der Proteïngehalt unter 8 Proc. herab, steigt aber auch auf 14 Proc. und darüber. Gerste mit zu viel Proteïnstoffen kann dem Brauer nicht erwünscht sein, weil eine solche Gerste verhältnissmässig ärmer an Stärke ist.

Zur Bestimmung der Gährkraft von Presshefe bringt A. Nibelius[1]) 5 Grm. Hefe mit 400 Kubikcentim. einer 10procentigen Rohrzuckerlösung in einer Flasche *A* (Fig. 203) bei 30° in Gährung. Die entwickelte Kohlensäure entweicht durch das gebogene Rohr *e*, um hier einen grossen Theil von mitgerissener Feuchtigkeit abzusetzen, und tritt in das mit Bimsteinstücken gefüllte Gefäss *D*, um schliesslich völlig getrocknet durch den seitlichen Ansatz zu entweichen, welcher gleichzeitig dazu dient, die zum Tränken der Bimsteinstücke erforderliche concentrirte Schwefelsäure einzufüllen. Eine stark mit Stärke versetzte Presshefe lieferte bei einem Wassergehalt von 56,7 Proc. während der ersten 24 Stunden 4,25 Grm. Kohlensäure oder für 1 Grm. Trockensubstanz 1,96 Grm., eine reine Presshefe mit 68,8 Proc. Wasser dagegen 10 Grm. Kohlensäure oder für 1 Grm. Trockensubstanz 6,4 Grm. (vgl. J. 1881. 750).

Fig. 203.

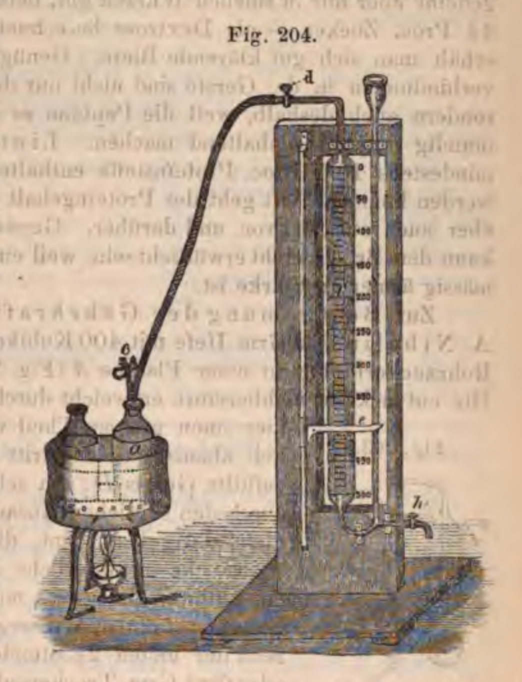


Zur Prüfung der Presshefe auf Gährkraft durch Messen der in $^1/_2$stündiger Gährung entwickelten Kohlensäure setzt M. Hayduck[2]) die das Gährungsgemisch enthaltende Flasche *a* (Fig. 204) von 0,5 Liter Inhalt in ein eisernes Wasserbad auf einen aus gelochtem Blechher gestellten Einsatz. Die eine der an beiden Enden offenen kurzen Glasröhren in dem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen ist mit einem kurzen Stück Kautschukschlauch und dem Quetschhahn *c* versehen; die andere Glasröhre steht durch einen längeren Kautschukschlauch mit dem

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 4.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 226.

ipparat in Verbindung. Der weitere Schenkel v von 500 Kubik-
n. Inhalt ist mit einer Theilung in Kubikcentim. versehen. Das
e Standrohr s ist, um das Eingiessen von Flüssigkeit zu erleichtern,
trichterartig erweitert. Zuerst bereitet man nun die geeignete Zucker-
g, indem man 40 Grm. Rohrzucker in einen 400 Kubikcentim.
iden Messkolben schüttet, dann Wasser bis zur Marke zusetzt und
häufigem Umschüt-
den Zucker auflöst.
in wiegt man in
i Schälchen mit Aus-
genau 10 Grm. der
itersuchenden Press-
ab, zerrührt dieselbe
inem Pistill in einer
en Menge der ge-
ten Zuckerlösung, bis
Iefe gleichmässig in
Flüssigkeit vertheilt
iesst das Gemisch in
Flasche a, spült das
lchen zweimal mit
i Zuckerlösung nach
giesst dann den
en Rest der Zucker-
g in die Flasche.
tüchtigem Um-
teln stellt man die
the in das schon vor-
durch eine unterge-
e Flamme auf 30°

Fig. 204.



rmte Wasserbad, lässt die Flasche offen 1 Stunde darin stehen
verbindet diese dann erst mit dem zum Auffangen der Kohlen-
bestimmten Gefässe v, welches bis zum oberen Nullstrich mit der
Absperren der Kohlensäure dienenden Flüssigkeit — Wasser mit
dünnen Schicht Erdöl — gefüllt ist. Man setzt den doppelt durch-
ten, gut schliessenden Kautschukpfropfen fest auf die Flasche a und
esst dann erst den kurzen Kautschukschlauch durch den Quetsch-
c. Die aus der Flasche a entweichende Kohlensäure gelangt in das
v und drückt die Flüssigkeit nieder. Man öffnet nun den Hahn h
lass die Flüssigkeit in demselben Maasse aus dem Apparat heraus-
t, als Kohlensäure in denselben bei d eintritt. Die auslaufende
sigkeit wird in einem untergestellten Gefäss aufgesammelt. Nachdem
Versuch in dieser Weise genau $^1/_2$ Stunde lang fortgeführt ist, schliesst
die Hähne d und h, nimmt den Quetschhahn e ab, bringt die Flüssigkeit
eiden Schenkeln der Röhre mit Hilfe des Zeigers e in gleiche Höhe
liest ab. Da 342 Grm. Rohrzucker bei der Zersetzung durch Gährung

176 Grm. Kohlensäure liefern, so ist 0,003841 Rohrzucker nöthig, um bei der Zersetzung durch Gährung 1 Kubikcentim. Kohlensäure zu erzeugen. Man findet demnach die von 100 Grm. Hefe in $^1/_2$stündiger Gährung zersetzte Zuckermenge, wenn man die gefundenen Kubikcentim. Kohlensäure mit 0,003841 multiplicirt. Es wurden nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren z. B. folgende 9 Sorten Presshefe untersucht:

Presshefe	In $^1/_2$stündiger Gährung v. 10 Grm. Hefe entwickelte Kohlensäure	In $^1/_2$stündiger Gährung v. 100 Grm. Hefe zersetzter Zucker
Ohne Stärkezusatz	256 Kubikcentim.	9,83 Grm.
Desgl.	280	10,75
Desgl.	316	12,13
Mit sehr grossem Stärkezusatz	30	1,15
Ohne Stärkezusatz . . .	300	11,5
Desgl.	268	10,29
Bierhefe	310	11,90
Presshefe ohne Stärkezusatz .	373	14,32
Desgl.	484	18,59

A. Mayer[1]) gibt weitere Beiträge zur Kenntniss des Invertins (J. 1881. 734).

B. *Weinbereitung und Untersuchung.*

Anwendung künstlicher Düngemittel in Weinbergen. Nach P. Wagner[2]) fand eine Wirkung der Kali- und Stickstoffdüngung nicht oder doch in so geringem Grade statt, dass die Düngungskosten längst nicht durch den Mehrertrag gedeckt wurden. Eine Düngung mit 100 Kilogrm. löslicher Phosphorsäure für 1 Hektar hat einmal eine günstige, einmal keine und im dritten Falle sogar eine entschieden ungünstige Wirkung gehabt. Auf den Gehalt des Mostes an Zucker und Säure sind diese Düngungen in allen Fällen wirkungslos geblieben. Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit früheren Ermittelungen, nach welchen die Weinberge durch die übliche Stallmistdüngung mindestens um die Hälfte mehr Kali und doppelt so viel Phosphorsäure erhalten, als ihnen durch Entnahme von Gipfeln, Holz und Trauben entzogen wird, so erscheint es immer weniger wahrscheinlich, dass die Anwendung von Handelsdünger neben der üblichen Stallmistdüngung durchnittlich eine lohnende sein wird.

Einen sehr eingehenden, mit Uebersichtskarten und zahlreichen Abbildungen versehenen Bericht über die Phylloxera in Frankreich gibt J. A. Barral[3]). Er berechnet den dadurch bewirkten jährlichen Schaden auf 3 Milliarden Francs.

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 20.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 123.
3) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 9 S. *274.

Als Mittel gegen die Reblaus empfiehlt A. Boyreau in
a Rochelle, Frankreich (D. R. P. Nr. 17 886) dem Erboden der Wein-
erge folgendes Gemisch zuzusetzen:

Phosphorsaures Natrium . . .	15 Th.
Phosphorsaures Ammonium . .	5
Chlorammonium	20
Schwefelsaures Kalium . . .	15
Kohlensaures Natrium	25
Schwefel	30
Schwefelsaures Eisen	890

F. Sestini[1]) will ein durch Erwärmen von Potasche, Wasser, ge-
ischtem Kalk und Schwefelkohlenstoff erhaltenes Gemenge von Kalium-
ılfocarbonat und Calciumsulfocarbonat gegen die Reblaus verwenden. —
egen Oidium empfiehlt Loubet[2]) eine Lösung von Eisenvitriol.

Ueber das Reifen der Trauben. Nach Versuchen von
. Amthor[3]) ist der Extractgehalt der aus unreifen Beeren gekelterten
/eine höher als der aus reifen Trauben hergestellten. Weine aus un-
ifen Trauben haben einen höheren Phosphorsäuregehalt, da einerseits
:hon im Moste eine ungewöhnlich grosse Menge von Phosphaten ent-
ılten ist, andererseits bei der Gährung eines solchen unreifen, an Zucker
rmen Mostes weniger Phosphorsäure zur Hefenbildung gebraucht wird.

	In 100 Kubikcentimeter	10. August	22. August	4. September
ost	Phosphorsäure	0,0740	0,0656	0,0520
	Asche	0,7104	0,6240	0,5100
	Verhältniss von P_2O_5 zur Asche .	1 : 9,6	1 : 9,5	1 : 9,8
ein	Alkohol Volumprocente . . .	7,25	8,50	9,25
	Extract	3,3960	2,9110	2,2700
	Asche	0,4954	0,4060	0,3400
	Phosphorsäure	0,0685	0,0514	0,0273
	Verlust von P_2O_5 gegenüber d. Most	14,7	21,6	47,5

Da in den Samen das Verhältniss der Phosphorsäure zur Asche 1 : 3,5
eibt, obgleich Asche und Phosphorsäure bei der Reife fortwährend zu-
hmen, da ferner im Moste das Verhältniss der Phosphorsäure zur Asche,
gleich letztere bei der Reife beständig abnimmt, doch immer 1 : 9,5
eibt, so muss eine gewisse Menge der Asche des Mostes, welche sich
cht mehr im Samen und auch nicht mehr im Moste findet, hinweg und
ahrscheinlich in den Stamm hinüberwandern.

Reihlen's Verfahren zur Weinbereitung (J. 1881. 753)
rd von F. Gantter[4]) besprochen. — F. A. Reihlen (D. R. P.
r. 17 943) macht weitere Vorschläge zur Verwendung der beim Keltern
wonnenen Traubenrückstände zur angeblichen Weinverbesserung.

1) Gazz. Chim. 12 S. 476.
2) Journ. de la vigne 17 Nr. 75.
3) Zeitschrift für physiol. Chemie 1882 S. 227.
4) Gewerbebl. aus Württemberg 1882 S. [illegible]

u. dergl. — Die Herstellung von Traubenwein bespricht M. Perret[1]).

Einem Vortrage von L. Rösler[2]) sei die in der Hegyalja übliche Methode der Darstellung der weltberühmten Tokayerweine entnommen. Man unterscheidet bekanntlich die Tokayeressenz, den Ausbruch, die Wendung oder Forditás, den Számorodni und den Máslás oder Nachwein. Zur Erzeugung der Essenz wählt man die schon eingetrockneten Beeren der besseren Lagen aus; sie werden sorgfältig von den übrigen reifen Beeren ausgetrennt und kommen in einen mit Siebboden und Zapfen versehenen Bottich. Durch ihr eigenes Gewicht presst sich eine kleine Menge des Saftes aus und bildet die kostbare Essenz a), welche oft erst nach langen Jahren eine dem Wein ähnliche Zusammensetzung durch allmähliches Vergähren erlangt. Solche Essenzen enthielten 62 Proc. feste Bestandtheile, meist Zucker, und nur 2 Proc. Alkohol. Mit den in dem Bottich zurückgebliebenen Trockenbeeren nun wird, nachdem die Essenz abgelassen ist, der Most aus den nächstbesten reifen Trauben vermischt und zwar geschieht dies in folgendem Verhältnisse. Die hölzernen Gefässe, in welchen die Trockenbeeren und Trauben aus dem Weinberge auf dem Rücken in das Presshaus getragen werden, heissen Butten. Der Inhalt von 5 solchen Butten geht in ein Fass. Auf ein solches Fass süssen Mostes nun gibt man, je nachdem man den Wein nach Jahrgang und Lage süsser oder weniger süss erzeugen will, 5, 4, 3, 2 oder 1 Butte der Trockenbeeren und der Tokayer Ausbruchwein b) heisst daher ein 1, 2, 3, 4 oder 5buttiger. Die Trockenbeeren werden, bevor man sie mit dem Moste vermischt, durch Treter oder Stampfmaschinen zu einem vollständigen Brei zerstampft. Je nach dem Grade der Temperatur bleibt dieser Brei bei wärmerem Wetter 12, bei kälterem 48 Stunden lang mit dem Moste stehen, wobei einige Male umgerührt wird. Nach dieser Zeit nimmt man das Abseihen vermittels Presssäcken, in welchen Mark, Hülse und Kerne der Trockenbeeren zurückbleiben, vor und der so gewonnene Ausbruch kommt ins Fass, während der Rückstand in den Presssäcken einen zweiten Aufguss von Most erhält. Auf diese Art erhält man c) die sogenannte Wendung, einen Tokayer Dessertwein, der in guten Jahren oft besser ist als der Ausbruchwein geringerer Jahrgänge; d) was die Bereitung des sogenannten Számorodni betrifft, so werden hierzu jene Trauben verwendet, von denen die Trockenbeeren nicht abgelöst wurden. Diese Trauben werden in Säcke geschüttet und in Bottichen ausgepresst. Der ausgepresste Saft kommt ins Fass, die zurückgebliebenen Treber aber in Bottiche und werden wie beim Ausbruch stark zusammengetreten; jetzt wird der vorher ausgepresste Most wieder darauf geschüttet und das ganze bleibt einige Stunden stehen bis die Gährung eintritt. Hierbei wird die Flüssigkeit leicht bedeckt und einige Male durchgerührt. Die hierauf durch Presssäcke von der Flüssig-

---

1) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 9 S. 22.
2) Ueber die Erscheinungen und Produkte der Gährung; Wien 1882.

keit getrennten Trester können entweder zu einem nochmaligen Aufgusse mit frischem Moste verwendet werden oder sie werden direkt ausgepresst; e) der Máslás oder Nachwein endlich wird dadurch erhalten, dass man gewöhnlichen Wein aus der Hegyalja auf das beim Ablassen des Ausbruch- oder des Szamorodniweines im Fass zurückgebliebene Geläger aufgiesst. Nicht selten wird dieser Nachwein als zweiter Aufguss mit einem 2buttichen Ausbruchwein von Fremden verwechselt. Bei dieser Behandlung kommen Most und Trester mit der atmosphärischen Luft vielfach in Berührung, wodurch der einem jeden Tokayer eigenthümliche, sogenannte Brod- oder Luftgeschmack seine Erklärung findet.

A. Henniger[1]) hat im Bordeauxweine vom J. 1881 Butylglykol nachgewiesen; 100 Liter Wein enthielten etwa 46 Grm. Glykol.

Tresterwein. Um Unterscheidungsmerkmale zwischen echtem Wein und dem durch Uebergiessen der Trester mit Zuckerlösung und Gährenlassen erhaltenen Tresterwein aufzufinden untersuchte A. Girard[2]) selbst dargestellte echte Weine (I), die aus den betreffenden Trestern dargestellten und nach beendeter Gährung von den Trestern getrennten (II) und dieselben, nachdem sie 4 Monat mit den Trestern zusammen aufbewahrt waren; dieselben enthielten im Liter:

	Alkohol Kbkcent.	Extract Grm.	Weinstein Grm.	Tannin und Farbstoffe Grm.	Intensität der Färbung
Bordeaux (La Barde)					
I.	12,4	29,80	2,400	3,620	100,0
II.	11,0	18,13	1,980	1,480	23,8
III.	10,5	18,60	1,050	1,090	16,1
Bordeaux (Cautanac)					
I.	11,5	30,40	2,420	—	100,0
II.	10,1	17,80	2,045	0,900	17,2
III.	10,5	16,20	1,055	0,510	6,0
Burgunder (Épineuil)					
I.	10,6	24,10	2,680	2,730	100,0
II.	10,4	17,40	1,770	0,413	17,5
III.	10,4	17,00	1,020	0,520	14,3
Cher (Montrichard)					
I.	9,0	27,60	3,215	2,860	100,0
II.	10,5	13,70	1,850	0,320	36,3
III.	10,9	14,40	1,200	0,310	45,0
Hérault (Capestang)					
I.	8,5	24,70	2,560	1,060	100,0
II.	11,0	14,30	1,600	0,390	55,5
III.	10,4	13,40	1,110	0,450	27,7
Isère (Tullein)					
I.	9,5	25,30	2,415	2,660	100,0
II.	9,1	15,70	1,890	1,200	51,5
III.	10,1	16,80	1,640	1,070	37,7

1) Compt. rend. 95 S. 94.
2) Compt. rend. 95 S. 227.

Die Tresterweine unterscheiden sich daher von den echten durch den viel geringeren Gehalt an Weinstein, Tannin und Färbung, welcher durch das Stehen über den Trestern sich noch vermindert.

Nach J. Nessler[1]) ist es bei der Prüfung der Weine auf ihre Echtheit vor allem wichtig, zu wissen, wie die Weine der einzelnen Jahrgänge zusammengesetzt sind, um die zu prüfenden Weine richtig beurtheilen zu können. Bekanntlich rühren die sauren Weine von unreifen Trauben her, diese letzteren enthalten aber ganz allgemein neben viel Säure nur wenig Zucker und da bei der Gährung aus Zucker Weingeist entsteht, so erhalten wir von unreifen Trauben saure und weingeistarme Weine. Der Wein von 1879 enthielt z. B. meist 0,9 bis 1,4 Proc. Säure und nur 3 bis 6 Vol.-Proc. Weingeist. Die Weine von reifen Trauben enthalten ferner ganz allgemein keine freie Weinsäure (vgl. J. 1879. 822), jene von unreifen Trauben enthalten manchmal hiervon, und zwar bis 0,15 Proc. Nach den Erfahrungen von früheren Jahren, besonders von 1879, konnte man annehmen, dass, wenn ein Wein viel freie Säure und darunter auch erheblich Weinsäure enthielt, er von unreifen Trauben herrührte und daher nur wenig Weingeist enthalten konnte. Enthielt ein solcher Wein viel Weingeist, so zog man den Schluss daraus, das von letzterem künstlich zugesetzt wurde. Bei einigen sicher echten Weinen von 1881 fand Nessler neben viel Weingeist auch viel Säure und darunter auch Weinsäure. Da hierdurch auch ganz ehrliche Winzer in den Verdacht kommen könnten, den Wein verfälscht zu haben, liess er von verschiedenen Orten sicher echte Weine kommen, um feststellen zu können, wie das Verhältniss von Weingeist zur Säure im Wein von 1881 ist. Folgende Zusammenstellung (s. Tabelle S. 819) zeigt das Ergebniss dieser Untersuchung. Hiernach weicht also der 1881er Wein ganz allgemein von den Weinen früherer Jahrgänge ab: wir finden auch bei ganz echten Weinen neben viel Säure und auch neben freier Weinsäure verhältnissmässig viel Weingeist.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weine bespricht J. Löwe[2]). Er empfiehlt zur Untersuchung nach Tabarie[3]) 100 bis 150 Kubikcentim. Wein aus dem Kochsalzbade zu destilliren, nachdem $^2/_3$ übergegangen sind, wieder aufzufüllen und aus der Differenz des spec. Gew. vor und nach der Destillation den Alkoholgehalt zu berechnen, zur Controle aber auch das Destillat zu untersuchen.

Nach G. Holzner beruhen die genauesten und am meisten angewendeten Methoden zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gegohrener Flüssigkeiten auf der Ermittelung des specifischen Gewichtes des von einer bestimmten Menge derselben erhaltenen Destillates. Dieses wird entweder direkt bestimmt, oder aus dem specifischen Gewichte der gegohrenen Flüssigkeit vor und nach der Aus-

---

1) Wochenbl. des landw. Ver. in Baden 1882; Industrieblätter 1882 S. 92.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 219.
3) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 470.

	Weingeist Vol.-Proc.	Extract	Asche	Freie Säure überhaupt	Freie Säure fixe	Freie Säure Weinsäure	Weinstein	Zucker	Polarisation Venzk. S.
Weissweine:									° R.
Laufener	10	2,018	0,166	0,84	0,59	0	—	0,05	0,7
Batzenberger	10,1	2,14	0,17	0,89	0,62	0	—	0,08	0,5
Leutersberger	10,3	2,03	0,18	0,73	0,52	0	—	0,07	0,5
Schallstadter	10,2	2,02	0,176	0,87	0,62	0	—	0,13	1,0
Ehrenstetter	10,0	2,09	0,156	0,87	0,68	0	—	0,08	0,2
Norsinger	9,6	2,19	0,16	1,00	0,75	vorh.	—	0,06	0,5
Efringer Badener Schlossb.	10,5	1,73	0,18	0,55	0,37	0	—	0,06	0,3
Kirchener Kirchenberg	9,7	1,80	0,16	0,60	0,38	0	—	0,06	0,5
Holbinger	10,0	2,07	0,16	0,85	0,65	0	—	0,04	0,1
Endinger	7,66	2,04	0,156	1,10	0,78	Spur	—	0,08	0,2
-	8,01	2,03	0,168	1,06	0,76	0,09	0,202	0,08	0,5
-	7,57	2,10	0,166	1,13	—	Spur	—	0,1	0,1
Steinbacher	10,1	2,24	0,19	1,12	0,89	0,127	0,39	0,1	0,2
Odenheimer	9,2	2,24	0,15	1,0	—	0	—	—	—
-	8,2	2,24	0,204	1,00	—	0	—	—	—
Pfälzer	8,63	2,30	0,174	1,14	—	0,16	0,357	0,1	0,4
-	9,62	2,08	0,172	0,96	0,76	0,15	0,33	0,06	0,2
-	10,30	2,37	0,23	0,93	—	0	0,23	0,1	0,7
-	10,50	2,30	0,23	0,89	—	0	0,216	0,1	0,7
Von der Moselgegend	10,8	2,23	0,196	0,95	0,80	0	—	0,13	0,5
Rheinhessen	9,78	2,06	0,22	0,80	—	0	—	0,1	0,5
Rothweine:									
Bezirk Offenburg	10,47	2,20	0,208	0,90	—	0	—	0,17	0,9
-	9,9	2,11	0,20	0,88	—	0	—	0,17	0,7
- Tauberthal	8,8	2,57	0,26	1,15	0,98	0	—	0,1	0,5
- Odenheim	8,2	2,24	0,20	1,00	—	0	—	—	—
- Hessen	10,7	2,7	0,25	0,99	—	0	—	0,14	—

treibung des Alkohols berechnet (indirekte Destillationsmethode). Die direkte Bestimmung wird am bequemsten in der Weise ausgeführt, dass G Gramm (75 bis 76 Grm.) einer gegohrenen Flüssigkeit so lange der Destillation unterzogen werden, bis ein enghalsiges Pyknometer (nach Reischauer), welches bis zur Marke 50 Grm. destillirtes Wasser fasst, entsprechend mit Destillat gefüllt ist. Dieses wird sodann in die Normaltemperatur versetzt und gewogen. (D = Gewicht des Destillates, folglich $0{,}02D = S_d$ = specifisches Gewicht desselben.) Man sucht nun in der Tabelle den zu S_d gehörigen Alkoholprocentgehalt d. Sodann ist $100 : d = D : A_1$ und daraus $A_1 = (Dd : 100)$, wobei A_1 die Alkoholmenge im Destillate bezeichnet. Den Gehalt (A) der gegohrenen Flüssigkeit an Alkohol in Gewichtsprocent ergibt die Gleichung:

$$G : \frac{Dd}{100} = 100 : A \text{ und daraus } A = \frac{Dd}{G}.$$

Da d eine Funktion D ist, so lässt sich [illegible] Produkt Dd eine Tabelle herstellen. Nimmt man ausserdem [illegible], so kann man eine

Tabelle berechnen, in welcher man bloss D aufzusuchen braucht, um A sofort zu erhalten. Es sei z. B. das Gewicht des Destillates von 76 Grm. Bier zu 49,53 Grm. gefunden worden, so beträgt das specifische Gewicht (des Destillates) $S_d = 0{,}9906$, welchem ein Alkoholgehalt von 5,45 Gew.-Proc. entspricht, d. h. 100 Grm. des Destillates würden 5,45 Grm. absoluten Alkohol enthalten. Da aber nicht 100 Grm., sondern nur 49,53 Grm. Destillat vorhanden sind, so berechnet sich die erhaltene Menge Alkohol (A_1) nach der Proportion $100 : 5{,}45 = 49{,}53 : A_1$ und daraus $A_1 = 5{,}45 \times 0{,}4953 = 2{,}699$. Dieser Alkohol ist in 76 Grm. Bier enthalten; somit berechnet sich der Alkoholgehalt (A) dieser Flüssigkeit $= 76 : 2{,}699 = 100 : A$ und daraus $A\ 269{,}9 : 76 = 3{,}55$ Gew.-Proc.[1]).

Für die Berechnung des specifischen Gewichtes des (hypothetischen) Destillates aus dem specifischen Gewichte der gegohrenen Flüssigkeit vor der Entgeistung (S_f) und nach der Austreibung des Alkohols (S_e), indem man sie bis auf $^2/_3$ des Volumens eindampft und sodann mit destillirtem Wasser versetzt, bis das ursprüngliche Gewicht wieder erhalten wird, sind verschiedene Formeln aufgestellt worden. Dieselben sind Ableitungen aus der Grundformel $S_d = \frac{v - v_1}{V - v_2}$, welche durch nachfolgende Ueberlegung erhalten wird. Bier (ohne Kohlensäure) besteht aus Extract und Weingeist. Nach Vertreibung des Alkohols und Ersatz desselben durch Wasser besteht die Flüssigkeit aus Extract und Wasser. Demgemäss sind das Gewicht des Weingeistes (im Bier vor der Destillation) und das Gewicht des Wassers einander gleich. Bezeichnet V das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Bieres und S_f dessen specifisches Gewicht, so ist das absolute Gewicht $G = VS_f$. Hat das hierauf entgeistete Bier (nach Zusatz der entsprechenden Menge Wassers) das Volumen v und das specifische Gewicht S_e, so ist das absolute Gewicht $G = v\,S_e$. Wird durch v_2 das Volumen bezeichnet, welches das Extract im Biere einnimmt, so ist $V - v_2$ das Volumen des Weingeistes. Ebenso ist $v - v_1$ das Volumen des Wassers (nach der Entgeistung), wenn v_1 das Volumen bezeichnet, welches das Extract in dieser Flüssigkeit einnimmt. Da der Weingeist (vor der Entgeistung) und das Wasser (nach dem Abrauchen) gleiches absolutes Gewicht haben, so verhalten sich die specifischen Gewichte (S_d für Weingeist und 1 für Wasser) umgekehrt wie die Volumen, also:

$$S_d : 1 = (v - v_1) : (V - v_2) \text{ und daraus } S_d = \frac{v - v_1}{V - v_2}.$$

Drückt man die zu S_d gehörigen Alkoholgewichtsprocente mit d, die (gesammte) Alkoholmenge im untersuchten Biere mit A_1 und den pro-

---

1) Bei Benutzung der Tabelle VIII in Holzner's Attenuationslehre (1876) ist nur nöthig, in der 5. Spalte die Zahl 49,53 aufzuschlagen und die hierzu gehörige Zahl 3,552 in der 3. Spalte zu entnehmen.

centischen Alkoholgehalt mit A aus, so ist das Gewicht des (hypothetischen) Destillates oder Weingeistes $D = (V-v_2)\ S_d$, ferner:

$$100 : d = (V-v_2)S_d : A_1 \text{ und } A_1 = \frac{d(V-v_2)}{100} S_d, \text{ endlich}$$

$$G : \frac{d(V-v_2)}{100} S_d = 100 : A \qquad \text{und}$$

$$A = \frac{d(V-v_2)}{G} S_d = \frac{d(V-v_2)}{V} \frac{S_d}{S_f} = \frac{d(V-v_2)}{v} \frac{S_d}{S_e}.$$

Wäre bekannt, welches Volumen für den Extractrest vor und nach der Destillation in Ansatz zu bringen wäre, so könnte man S_d und A genau berechnen. — Korschelt (J. 1876. 853) hat angenommen, dass bei der Auflösung von Extract in sehr verdünntem Weingeist oder Wasser keine Contraction stattfindet, so dass $v_1 = v_2$ ist. Hiernach wird:

$$S_d = \frac{v-v_1}{V-v_1} \quad \text{und} \quad A = \frac{d(V-v_1)S_d}{G}.$$

Nach obigen Bezeichnungen ist $V = G : S_f$ und $v = G : S_e$. Wird der Procentgehalt an Extract (nach Balling's Tabelle) mit e und dessen Gesammtmenge mit E bezeichnet, so ist: $100 : e = G : E$ und $E = 0{,}01\ Ge$. Zieht man E und G ab, so bleibt das Gewicht des Wassers (H) übrig, nämlich: $H = G - E = G - 0{,}01 Ge = G(1-0{,}01e)$. Da das Gewicht des Wassers zugleich dessen Volumen in Kubikcentim. ausdrückt, so ist das Volumen des Extractrestes:

$$v_1 = v - H = \frac{G}{S_e} - G(1-0{,}01\,e) = G\left[\frac{1}{S_e} - \left(1 - \frac{e}{100}\right)\right].$$

Demnach: $V = \frac{G}{S_f}$, $v = \frac{G}{S_e}$ und $v_1 = G\left[\frac{1}{S_e} - \left(1 - \frac{e}{100}\right)\right]$.

$$V - v_1 = \frac{G}{S_f} - G\left[\frac{1}{S_e} - \left(1 - \frac{e}{100}\right)\right] = G\left[\left(\frac{1}{S_f} - \frac{1}{S_e}\right) + \left(1 - \frac{e}{100}\right)\right]$$

und
$$v - v_1 = G\left(1 - \frac{e}{100}\right).$$

Setzt man diese Werthe in die Formel für S_d und A, so wird:

$$S_d = \frac{\left(1 - \frac{e}{100}\right)}{\left(\frac{1}{S_f} - \frac{1}{S_e}\right) + \left(1 - \frac{e}{100}\right)} \quad \text{und} \quad A = d\left(1 - \frac{e}{100}\right).$$

Nach der Annahme von Reischauer[1]) ist die Contraction bei der Lösung des Extractes in Wasser und (sehr verdünntem) Weingeist gleich und so gross, dass das Volumen unverändert bleibt, d. h. $v_1 = v_2 = 0$; demnach ist:

$$S_d = \frac{v}{V} = \frac{G}{S_e} : \frac{G}{S_f} = \frac{S_f}{S_e} \quad \text{und} \quad A = \frac{d\,v}{G} = \frac{d\,G}{GS_e} = \frac{d}{S_e}.$$

1) Dingl. nolvt. Jour

Setzt man in der Reischauer'schen Formel $S_e = 1$, so wird $A = d$, d. h. der Alkoholgehalt des Bieres (oder Weines) wird dem eines Weingeistes gleich gesetzt, dessen spec. Gew. $S_d = (S_f : S_e)$ ist. Auf dieser Annahme beruht die Formel von Otto. Tabarié, Zenneck und Mair haben einen Ausdruck genommen, den man durch eine weitere Vereinfachung erhält. Es ist nämlich:

$$S_d = \frac{S_f}{S_e} = 1 + \frac{S_f - S_e}{S_e} = 1 - \frac{S_e - S_f}{S_e}. \text{ Für } S_e = 1 \text{ ist } S_d = 1 - (S_e - S_f).$$

Die letztere Formel liefert für S_d kleinere Werthe als der Bruch $S_f : S_e$, denn $(S_e - S_f) : S_e < S_e - S_f$; folglich muss auch, da d um so geringer ist, je mehr sich S_d der Einheit nähert, der Alkoholgehalt des Bieres (oder Weines) nach der Formel $1 - (S_e - S_f)$ grösser werden. Wird die gegohrene Flüssigkeit nach dem Abrauchen durch Zusatz von Wasser auf das ursprüngliche Volumen (statt auf das ursprüngliche Gewicht) verdünnt, so wird das specifische Gewicht S_{e1} kleiner, folglich $S_d = (S_f : S_{e1})$ zu gross und demnach A zu klein. Danach ergeben sich folgende Formeln:

Korschelt: $S_d = \dfrac{1 - 0{,}01e}{\left(\dfrac{1}{S_f} - \dfrac{1}{S_e}\right) + \left(1 - \dfrac{e}{100}\right)}$ und $A = d\left(1 - \dfrac{e}{100}\right)$

Reischauer: $S_d = \dfrac{S_f}{S_e}$ und $A = \dfrac{d}{S_e}$

Otto: $S_d = \dfrac{S_f}{S_e}$ und $A = d.$

Zenneck: $S_d = 1 - (S_e - S_f)$ und $A = d.$

Beispiele: Es sei das specifische Gewicht eines Bieres $S_f = 1{,}0140$ und nach der Ersetzung des Weingeistes durch Wasser $S_e = 1{,}0204$, folglich $e = 5{,}1$ gefunden; dann ist nach:

Korschelt: $S_d = \dfrac{1 - 0{,}051}{\left(\dfrac{1}{1{,}0140} - \dfrac{1}{1{,}0204}\right) + (1 - 0{,}051)} = \dfrac{0{,}9490}{0{,}0062 + 0{,}9490} = 0{,}9935$

Für $S_d = 0{,}9935$ ist $d = 3{,}65$ und $A = 3{,}65\ (1 - 0{,}051) = 3{,}65 \times 0{,}949 = 3{,}46$.

Reischauer: $S_d = 1{,}0140 : 1{,}0204 = 0{,}9937$, $d = 3{,}54$ und $A = 3{,}54 : 1{,}0204 = 3{,}47$.

Otto: $S_d = 1{,}0140 : 1{,}0204 = 0{,}9937$ und $A = d = 3{,}54$.

Zenneck: $S_d = 1 - (1{,}0204 - 1{,}0140) = 1 - 0{,}0064 = 0{,}9936$ und $A = d = 3{,}59$.

Somit ist der Alkoholgehalt nach Korschelt = 3,46, nach Reischauer = 3,47, nach Otto = 3,54 und nach Zenneck = 3,59 Gew.-Proc.

Gypsen des Weines (vgl. J. 1881. 756). E. Reichardt[1]) fand, dass Gyps sich in dem etwa 10 Proc. Alkohol enthaltenden französischen Rothwein wenig oder gar nicht löst und somit auch kaum schädlich sein kann. Dagegen setzt sich der Gyps mit dem Weinstein um, bildet schwefelsaures Kali, weinsauren Kalk und freie Weinsäure, welche wahrscheinlich die Ursache der lebhafteren rothen Farbe ist.

1) Archiv der Pharm. 219 S. 433.

Wie weit diese Aenderungen schädlich sind, ist noch festzustellen. Bezüglich der zulässigen Grenzwerthe ist zu berücksichtigen, dass nach Analysen von Marty (vgl. J. 1878. 919) reine Naturweine 0,089 bis 0,268 Proc. Schwefelsäure entsprechend 0,194 bis 0,583 Proc. schwefelsaures Kalium enthalten. Trotzdem ist in Frankreich vom August 1881 an der bisher unbedingt freie Verkehr mit gegypstem Weine nicht mehr gestattet; vielmehr bleibt das Vorkommen von schwefelsaurem Kali in den in den Verkehr gebrachten Weinen, mag es die Folge einer Gypsung des Mostes, oder einer direkten Beimischung von Gyps oder Schwefelsäure zum Wein, oder einer Mischung von gegypstem mit ungegypstem Wein sein, fernerhin nur innerhalb der Maximalgrenze von 2 Grm. in 1 Liter unbeanstandet. Mit Recht warnt Reichardt davor, alle Weine, namentlich spanische, mit mehr als 0,2 Grm. Kaliumsulfat als verfälscht oder gar als schädlich zu bezeichnen.

Nach Mittheilung von M. Nencki[1]) wurde durch eine Verordnung der Regierung des Kantons Bern vom 10. September 1879 bestimmt, dass das Gypsen oder Platriren dem Weine höchstens einen Gehalt von 2 Grm. Kaliumsulfat in 1 Liter zuführen dürfe. Nach einem bezüglichen Gutachten von Lichtheim, Luchsinger und Nencki ist die Verwendung des Gypses namentlich auf Empfehlung von Sévane i. J. 1839 in Südfrankreich, Spanien und Italien allgemeiner geworden, namentlich wegen der raschen Klärung. Zu diesem Zweck werden die zur Herstellung geringerer Sorten Rothweine bestimmten Trauben gleichmässig oder schichtenweise mit 1 bis 2 Proc. Gyps vermischt und dann zerstampft; neuerdings sollen nach Girard[2]) aber selbst 9 bis 10 Proc. Gyps verwendet werden. Seltener wird der bereits vergohrene Wein mit Gyps geschüttelt und nach dem Absetzen der klare Wein abgezogen. Während man nun vielfach annimmt, die Zersetzung erfolge nach der Gleichung: $CaSO_4 + 2KHC_4H_4O_6 = K_2SO_4 + CaC_4H_4O_6 + H_2C_4H_4O_6$, meinen Pollacci, Griessmayer u. A. (vergl. J. 1877. 752), es bilde sich Kaliumdisulfat. Nencki zeigt, dass schwefelsaures Kalium in essigsaurer Lösung theilweise essigsaures Kalium und Disulfat bildet. Der dem Moste zugesetzte Gyps setzt sich nicht allein mit dem Weinstein des Saftes, sondern auch mit dem des Fleisches und der Schalen der Trauben um; beim Gypsen fertiger Weine bleibt der Gyps einfach gelöst. Aus weiteren Versuchen ergibt sich ferner, dass schon bei 10 Proc. Alkohol das Kaliumdisulfat in das neutrale Salz und Schwefelsäure zerlegt wird, somit beim längeren Stehen platrirter Weine allmählich Aethylschwefelsäure entsteht. Bezüglich der Gesundheitsschädlichkeit[3]) gegypster Weine hält es die Berner Commission für nöthig, besonders

1) Journ. für prakt. Chemie 25 S. 284.

2) Annal. d'Hygiène publ. 1881 S. 5.

3) Vgl. namentlich hierüber: Chevalier, du plâtrage des vins, Annales d'Hygiène publique II. 10, 79 et 299 und rapport sur les vins plâtrés (août 1862) rapporteur Bussy: Recueil des traveau[illegible]é consultatif d'Hygiène publique de France II. 1873.

hervorzuheben, dass nach dem vorliegenden Material die acute toxische Wirkung gegypster Weine nur eine vorübergehende ist und ähnlich der, wie man sie nach übermässigem Genuss von Naturweinen beobachten kann. Nur selten gelangen solche Fälle in ärztliche Behandlung und in den allerseltensten Fällen dürfte es bis zu gerichtlicher Anzeige kommen. Die wesentliche Veränderung, welche Naturwein durch das Gypsen erleidet, ist der Ersatz des sauren weinsauren Kalis durch das saure schwefelsaure Kali. Selbst in stark gegypsten Weinen mit 0,4 bis 0,6 Proc. Kaliumsulfat ist die Menge des Kaliums noch geringer oder nur ebenso gross als in den gebräuchlichsten Nahrungsmitteln, wie z. B. der Milch, die im Liter etwa 4 Grm. phosphorsaures Kali enthält. Die bekannte schädliche Wirkung grosser Dosen Kalisalze auf den Organismus kommt hier also ausser Betracht. Wie nun aber die fortgesetzte Zufuhr verdünnter Schwefelsäure durch Alkalientziehung schädlich wird, so könnte auch das saure Kaliumsulfat ähnliche Wirkung haben. Fütterungsversuche zeigten aber, dass die Gefahr der Alkalientziehung nur bei solchen hochgegypsten Weinen vorhanden ist, welche beim Veraschen keine alkalisch reagirende Asche mehr hinterlassen, in denen also alles Alkali an Schwefelsäure gebunden ist. Die Commission kommt daher zu dem Schlusse, die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche auch mehr als 2 Grm. schwefelsaures Kalium im Liter enthalten, sei bis jetzt nicht erwiesen; doch stehe es fest, dass bei Genuss stark gegypsten Weines einzelne Unannehmlichkeiten entstehen könnten. Die Klärung mittels Gyps solle dem Weine daher höchstens 2 Grm. schwefelsaures Kalium, K_2SO_4 bezieh. KO,SO_3, zuführen; doch solle Jedermann, welcher Naturwein bestellt hat, befugt sein, denselben zurückzuweisen, wenn er mehr als 0,6 Grm. schwefelsaures Kalium im Liter enthält.

Zur annähernden Ermittelung des Gypsens im Wein versetzt E. Houdard[1]) je 5 Kubikcentim. Wein mit 0,5 bis 2,5 Kubikcentim. einer Lösung von 14 Grm. Chlorbaryum und 50 Kubikcentim. Salzsäure im Liter, so dass 10 Kubikcentim. derselben 0,1 Grm. Kaliumsulfat fällen. Jede der Proben wird erwärmt, filtrirt und mit Chlorbaryumlösung geprüft, ob noch Schwefelsäure vorhanden ist.

Zur Bestimmung der Schwefligsäure im Wein destillirt Wartha (J. 1880. 635) dieselbe aus einer bestimmten Menge Wein in eine bekannte Jodlösung und bestimmt den Rest jodometrisch. B. Haas[2]) findet dagegen, dass dieses Verfahren nicht brauchbar ist, weil auch das Destillat reiner Weine Jodlösung verbraucht. Er destillirt daher 100 Kubikcentim. Wein im Kohlensäurestrome, leitet die ausgetriebene Schwefligsäure in überschüssige Jodlösung und fällt die gebildete Schwefelsäure mittels Chlorbaryum. Wird, nach seinen Versuchen, ein trockenes Fass geschwefelt und dann mit Wein voll gefüllt,

---

1) Bullet. de la Soc. chim. 36 S. 546.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 154.

so kann dieser im Liter 0,13 Grm. SO_2 enthalten; wird ein geschwefeltes, trockenes Fass zur Hälfte mit Wein gefüllt, dann verspundet und geschüttelt, so steigt der Gehalt an Schwefelsäure auf 0,3 bis 0,36 Grm. Durch wiederholtes Schwefeln eines Weines kann der Gehalt an dieser Säure 0,5 Grm. und darüber im Liter betragen. Ein Most, welcher bereits 2 Monate im Keller lagerte, war vollkommen klar, zeigte keine Spur von Gährung und liess weder im Geruch, noch im Geschmacke einen Gehalt an Schwefligsäure erkennen. Die Analyse ergab:

Specifisches Gewicht	1,0755
Zucker	15,32 Proc.
Freie Säure (als Weinsäure berechnet)	0,93
Weinstein	0,438
Asche	0,2473
Schwefelsäure	0,0274
Schwefligsäure	0,01212

Nach L. Liebermann[1]) ist die Methode von Wartha zum qualitativen Nachweis der Schwefligsäure im Weine, welche darin besteht, dass das Weindestillat mit Silbernitratlösung versetzt wird und man aus einem weissen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist, auf Vorhandensein von Schwefligsäure schliesst, unbrauchbar, weil in den Destillaten sehr vieler Weine und nach seiner Erfahrung gerade der besseren Sorten, noch andere Stoffe sind, welche mit Silbernitrat einen auf Zusatz von Salpetersäure verschwindenden weissen Niederschlag geben. Nach Liebermann's Vorschlage werden vom Weine 15 bis 20 Kubikcentim. abdestillirt, zu dem mit der gleichen Menge Wasser verdünnten Destillat einige Tropfen Jodsäurelösung gegeben und dann mit einigen Tropfen Chloroform geschüttelt, welches sich beim Vorhandensein von Schwefligsäure färbt. Da man noch nicht alle Bestandtheile des Weines kennt, so ist das Verfahren nicht ganz sicher. Es ist daher besser, das Destillat mit Salpetersäure zu erwärmen und mit Chlorbaryum zu prüfen. — Wartha[2]) weist diese Angriffe zurück.

Bei der Bestimmung des Glycerins in Zucker haltigen Weinen ist das Verfahren von Neubauer und Borgmann (J. 1878. 909) nicht brauchbar. E. Borgmann[3]) empfiehlt daher hierfür folgendes Verfahren: 100 Kubikcentim. Wein werden in einer Porzellanschale mit etwas Quarzsand auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende syrupartige Masse zieht man sodann nach und nach mit einem abgemessenen Volumen absoluten Alkohols (100 bis 150 Kubikcentim. je nach dem Zuckergehalt) aus und vereinigt die Auszüge in einem geräumigen Glaskolben. Hierzu fügt man auf 1 Th. des angewendeten Alkohols 1,5 Th. Aether, schüttelt gut durch und lässt die Masse so lange ruhig stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. An dem Boden hat sich der grösste Theil des Zuckers als

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 438 und 2553.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1399; 1883 S. 200.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 239.

syrupartige Masse abgesetzt, während in der Alkohol-Aetherlösung das ganze Glycerin vorhanden ist. Man giesst die klare Lösung von dem Bodensatz ab und spült letzteren noch einige Mal mit geringen Mengen eines Gemisches von 1 Th. Alkohol und 1,5 Th. Aether nach. Die vereinigten Lösungen destillirt man sodann ab, bringt den Rückstand mit etwas Wasser in eine Porzellanschale und verfährt damit, wie früher angegeben wurde.

Bezüglich der Gesundheitsschädlichkeit von Kartoffelzucker kommt Mering[1]) entgegen den Angaben von Schmitz und Nessler (J. 1880. 632) zu dem Resultat, dass die Gährungsrückstände des Kartoffelzuckers nicht gesundheitsschädlich wirken, sondern sogar einen bedeutenden Nährwerth besitzen.

Die Bestimmung des Zuckers im Most und Wein mit Ferrocyankalium als Indicator empfiehlt R. Ulbricht[2]).

Behandlung des Weines mit Elektrizität[3]). Durch Eintauchen von mit einer starken Elektrizitätsquelle verbundenen Platinelektroden soll Wein erheblich gebessert werden (vgl. J. 1870. 431).

Weinuntersuchung. Nach J. Nessler und M. Barth[4]) enthält der Kartoffelzucker auch in seinen besten Sorten noch 15 bis 18 Proc. unvergährbarer Stoffe, von denen je 1 Proc. in 200 Millim. langer Röhre 1,5° (Wild) nach rechts dreht, so dass je 1° Drehung des vergohrenen Weines einem Zusatz von 4 Kilogrm. Kartoffelzucker auf 1 Hektoliter Wein entsprechen. Das Verfahren von Neubauer (vgl. J. 1878. 914), nach welchem die Aetherfällung bei reinen Naturweinen höchstens 0,5° nach rechts dreht, kann zu Irrthümern führen, wenn der betreffende Wein erhebliche Mengen freier Weinsäure enthält. Um diesen Fehler zu vermeiden, werden 210 Kubikcentim. Wein unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Kaliumacetatlösung zum dünnen Syrup eingedampft, mit 90°-Alkohol in bekannter Weise behandelt; die alkoholische Lösung wird, wenn vollständig geklärt, abgegossen oder abfiltrirt, unter Zusatz von etwas Wasser und der zum Entfärben genügenden Menge Thierkohle auf etwa 15 Kubikcentim. eingedampft, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 30 Kubikcentim. ($^1/_7$ des ursprünglichen Weines) gebracht und polarisirt. Zeigt die erhaltene Flüssigkeit eine Drehung von mehr als 0,6°, so darf der Wein mit Sicherheit als Kartoffelzucker haltig begutachtet werden. Um gleichzeitig die Weinsäure zu bestimmen, dampft man den Wein ohne Zusatz zu einem dünnen Syrup ein, scheidet mit Alkohol, verdampft aus der alkoholischen Lösung den Weingeist, nimmt mit etwas Wasser auf, entfärbt mit ausgelaugter, Phosphorsäure freier Thierkohle, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser nach. Zu dem Filtrat fügt man jetzt essigsauren Kalk, wodurch bei Vorhandensein von freier Weinsäure sich binnen kurzer Zeit ein

1) Deutsche Viertelj. f. öffentl. Gesundheitspflege 1882 S. 325.
2) Landwirthschaftl. Versuchsst. 27 S. 257.
3) Mondes 31 S. 451.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 43 und 198.

krystallinischer Niederschlag von weinsaurem Kalk bildet. Nach 1 bis 2 Stunden wird abfiltrirt, das Filtrat auf 30 Kubikcentim. gebracht und polarisirt. — Enthält ein Wein Rohrzucker, welcher ihm vielleicht nach seiner Vergährung zur Erhöhung seines Extractgehaltes zugesetzt worden ist, der selbst aber aus irgend einem Grunde nicht invertirt wird und nicht mehr vergährt, so wird eines solchen Weines Rechtsdrehung während des Eindampfens schon durch Einwirkung seiner natürlichen Säure, noch sicherer aber bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Linksdrehung verwandelt werden. Solcher Wein würde, nach der Neubauer'schen Methode behandelt, eine linksdrehende Aetherfällung liefern. Eine nur geringe Linksdrehung der Aetherfällung bei ursprünglich geringer Rechtsdrehung könnte aber auch von geringen Mengen noch unvergohrener Mostlävulose herrühren, deren Polarisationsvermögen nach Abscheidung der Alkoholfällung ganz zur Geltung kommt, während es in dem ursprünglichen Wein durch überwiegende rechtsdrehende Substanzen, welche in Alkohol unlöslich sind, verdeckt wird. Ueber das Vorhandensein unvergohrenen Rohrzuckers gibt Anfangspolarisation (auffallende Rechtsdrehung) und Polarisation der auf dasselbe Volumen gebrachten Flüssigkeit nach dem Eindampfen mit etwas Salzsäure (annähernd entsprechende Linksdrehung) den sichersten Aufschluss. Sobald Rohrzucker im Wein völlig vergohren ist, lässt ein zum Most erfolgter Zusatz desselben mit optischen Mitteln sich nicht mehr nachweisen. Caramel übt keinen Einfluss auf das optische Verhalten der Weine.

Zur Extractbestimmung empfehlen Verfasser ein 3stündiges Trocknen des auf dem Wasserbade von 500 Kubikcentim. bis zum Syrup eingeengten Weines bei 100° in einem Trockenschrank, dessen Doppelwandungen mit kochendem Wasser gefüllt sind. Der Luftzutritt ist hierbei ohne nachweisbaren Einfluss. Enthält der Wein 1 Proc. Glycerin, so verliert er während des Eindampfens und Trocknens durch die Flüchtigkeit des Glycerins etwa 0,14 Proc.; mit der Abnahme des Glyceringehaltes verringert sich dieser Verlust und beträgt z. B. bei ganz geringen Weinen, welche bei 5 bis 6 Proc. Weingeist vielleicht nur 0,4 Proc. Glycerin enthalten, nur etwa 0,05 Proc. Trocknet man dagegen den Extract bei 110°, so verflüchtigen sich auch während des Trocknens für sich allein in 3 Stunden 10 Proc. des vorhandenen Glycerins, so dass der Gesammtverlust erheblich grösser wird als beim Trocknen bei 100°. Die Veränderung der übrigen Extractbestandtheile durch das Trocknen bei 100° ist verhältnissmässig gering; sie wurde an der nichtflüchtigen Säure geprüft. 50 Kubikcentim. eines Weines mit 0,47 Gesammtsäure wurden zur Syrupdicke eingedampft, $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade weiter erhitzt und in dem so erhaltenen Rückstand die nichtflüchtige Säure bestimmt; es wurden 0,36 Proc. gefunden. Der 3 Stunden bei 100° getrocknete Extract desselben Weines zeigte bei der Titration noch 0,28 Proc., der bei 110° getrocknete noch 0,22 Proc., der bei 120° getrocknete noch 0,11 Proc. nichtflü[illegible]. Durch den von Grete (J. 1880. 630) vorges[illegible]wasser wird das Gly-

einen bedeutenden Nährwerth besitzen.

Die Bestimmung des Zuckers im Most und
Ferrocyankalium als Indicator empfiehlt R. Ulbricht[2]).

Behandlung des Weines mit Elektrizität[3]
Eintauchen von mit einer starken Elektrizitätsquelle verbunde
elektroden soll Wein erheblich gebessert werden (vgl. J. 187

Weinuntersuchung. Nach J. Nessler und M.
enthält der Kartoffelzucker auch in seinen besten Sorte
bis 18 Proc. unvergährbarer Stoffe, von denen je 1 Proc. in 2
langer Röhre 1,5° (Wild) nach rechts dreht, so dass je 1° Dr
vergohrenen Weines einem Zusatz von 4 Kilogrm. Kartoffelz
1 Hektoliter Wein entsprechen. Das Verfahren von Neuba
J. 1878. 914), nach welchem die Aetherfällung bei reinen Nat
höchstens 0,5° nach rechts dreht, kann zu Irrthümern führen,
betreffende Wein erhebliche Mengen freier Weinsäure enthä
diesen Fehler zu vermeiden, werden 210 Kubikcentim. Wein u
satz von einigen Tropfen concentrirter Kaliumacetatlösung zu
Syrup eingedampft, mit 90°-Alkohol in bekannter Weise beha
alkoholische Lösung wird, wenn vollständig geklärt, abge
abfiltrirt, unter Zusatz von etwas Wasser und der zum E
nügenden Menge Thierkohle auf etwa 15 Kubikcentim.
filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 30 Kubikcentim. (1/7
lichen Weines) gebracht und polarisirt. Zeigt die erhalt
eine Drehung von mehr als 0,6°, so darf der Wein mit
Kartoffelzucker haltig begutachtet werden. Um gleich
säure zu bestimmen, dampft man den Wein ohne
dünnen Syrup ein, scheidet mit Alkohol, verdampft aus

krystallinischer Niederschlag von weinsaurem Kali [illegible]
2 Stunden wird abfiltrirt, das Filtrat auf 30 [illegible]
polarisirt. — Enthält ein Wein Rohrzucker, [illegible]
nach seiner Vergährung zur Erhöhung seines [illegible]
worden ist, der selbst aber aus irgend einem [illegible]
und nicht mehr vergährt, so wird eines solchen Weines [illegible]
während des Eindampfens schon durch Einwirkung [illegible]
Säure, noch sicherer aber bei Zusatz einiger Tropfen [illegible]
drehung verwandelt werden. Solcher Wein würde, [illegible]
bauer'schen Methode behandelt, eine [illegible]
liefern. Eine nur geringe Linksdrehung der [illegible]
lich geringer Rechtsdrehung könnte aber auch von geringen [illegible]
noch unvergohrener Mostlävulose herrühren, deren [illegible]
nach Abscheidung der Alkoholfällung ganz zur [illegible]
es in dem ursprünglichen Wein durch überwiegende [illegible]
stanzen, welche in Alkohol unlöslich sind, [illegible]
Vorhandensein unvergohrenen Rohrzuckers [illegible]
(auffallende Rechtsdrehung) und Polarisation der [illegible]
gebrachten Flüssigkeit nach dem Eindampfen mit [illegible]
nähernd entsprechende Linksdrehung [illegible]
Rohrzucker im Wein völlig vergohren ist, [illegible]
Zusatz desselben mit optischen Mitteln [illegible]
Caramel übt keinen Einfluss auf das optische Verhalten des Weines.

Zur Extractbestimmung empfehlen Verfasser [illegible]
Trocknen des auf dem Wasserbade von 50 Kubikcentim. [illegible]
eingeengten Weines bei 100° in einem Trockenschrank, [illegible]
wandungen mit kochendem Wasser gefüllt sind. [illegible]
hierbei ohne nachweisbaren Einfluss. Enthält der Wein 1 Proc. Gly-
cerin, so verliert er während des Eindampfens und Trocknens [illegible]
Flüchtigkeit des Glycerins etwa 0,14 Proc.; [illegible]
ceringehaltes verringert sich dieser Verlust [illegible]
geringen Weinen, welche bei 5 bis 6 Proc. [illegible]
Proc. Glycerin enthalten, nur etwa 0,05 Proc. [illegible]
[illegible] Extract bei 110°, so verflüchtigen sich [illegible]
sich allein in 3 Stunden 10 Proc. [illegible]
[illegible]sammtverlust erheblich grösser [illegible]
[illegible]änderung der übrigen Extract[illegible]
verhältnissmässig gering; [illegible]
[illegible] 50 Kubikcentim. [illegible]
[illegible]rupdicke eingedampft [illegible]
[illegible]nd in dem so [illegible]
[illegible]es wurden 0,26 Proc. [illegible]
[illegible] Extract [illegible]

[illegible]ie
[illegible]en
[illegible]eil
[illegible] ein
[illegible]iner
[illegible]sser
[illegible] mit
[illegible] aus-
[illegible]wissem
[illegible] freien
[illegible]niger als
[illegible] einmal
[illegible] solchem
[illegible]bzug der-
[illegible] von min-
[illegible]als 1,0 Proc.
[illegible]lche noch viel
[illegible]die nicht weiter
[illegible] meist noch ge-
[illegible]also die im Weine
[illegible]enge Zucker 0,1
[illegible] säurefreien Ex-
[illegible]uchen müssen. Bei
[illegible]tract meist 1,2 Proc.;

cerin in ziemlich vollkommener Weise gebunden. Die theilweise Zersetzung der Stickstoff haltigen organischen Extractsubstanz, wie sie sich durch einen auffallenden Geruch des mit Baryt erhitzten Extractes nach Trimethylamin kundgibt, scheint von nicht wesentlichem Einfluss auf die Veränderung der Gewichtsmenge des Extractes zu sein; die Säure des Weines ist jedenfalls in Form des Barytsalzes mehr widerstandsfähig gegen Zersetzung durch hohe Temperatur als im freien Zustande. Dennoch hat auch diese Methode, in der Praxis angewendet, ihre Mängel. Zunächst kann nach ihr derselbe Wein dadurch an Extract erheblich reicher werden, dass er einen Essigstich bekommt, weil alle Essigsäure, die sich ja aus dem Weingeist des Weines erzeugt und nicht aus seinen Extractivstoffen, in dieser Extractbestimmung mitgewogen wird. Dann aber wird derjenige Fälscher, welcher einem mit Wasser und Weingeist oder vor der Gährung mit Rohrzuckerwasser lang gezogenen Wein Glycerin zusetzt, um den Mangel an Extract zu verdecken, seinen Zweck vollständig erreichen; denn der Sachverständige, welcher den Wein zu untersuchen hat, findet in demselben nun so viel Extract, wie er für einen Naturwein in Anspruch nimmt, und in seiner äusseren Beschaffenheit unterscheidet sich der Baryt haltige Extract von 10 Kubikcentim. eines mit Glycerin versetzten gestreckten Weines durch nichts von dem eines Naturweines. Der wissenschaftliche Zweck, in von Essigstich freien Weinen einen möglichst genauen Werth für die absolute Summe aller vorhandenen Extractivstoffe zu erhalten, wird durch das Grete'sche Verfahren gut erreicht; in der Praxis würde dieses sich ohne gleichzeitige Essigsäure- und Glycerinbestimmung in vielen Fällen nicht bewähren. Für die Glycerinbestimmung selbst aber scheint das Verfahren zweckmässig verwerthbar zu sein. Bestimmt man nämlich den Extract eines Weines nach Grete und durch Eindampfen von 5 oder 10 Kubikcentim. auf dem Wasserbade und Trocknen unter der Luftpumpe bis zur Gewichtsconstanz, so ist die Differenz zwischen beiden Werthen annähernd gleich der Summe von Glycerin und flüchtiger Säure und durch Bestimmung der letzteren findet man vielleicht einen brauchbaren Werth für das im Weine enthaltene Glycerin. Aus praktischen Gründen ist das letztere Verfahren der Extractbestimmung für die Begutachtung eines Weines nicht empfehlenswerth. Legt man nämlich den auf diese Weise erhaltenen, von Glycerin freien Extract der Beurtheilung zu Grunde, wobei man natürlich von ganz anderen niedrigeren Normalzahlen ausgehen muss als bei den nach den oben beschriebenen Verfahren erzielten Extracten, so unterscheidet sich ein nur mit Wasser und Weingeist oder Zuckerwasser verdünnter Wein in nichts von einem solchen Wein, den man erst in derselben Weise gestreckt, dann aber, weil er sonst zu spitz, zu dünn schmeckt, durch Zusatz von Glycerin wieder mehr vollmundig gemacht hat; beide werden zu geringe Extractwerthe ergeben; ein Wein aber, welcher, ohne gestreckt zu sein, Glycerinzusatz erhalten hat, wie dies beim sogenannten Scheelisiren besonders bei Weinen geschieht, welche als hochfein gehen sollen, wird sich wiederum

durch nichts von einem Naturwein unterscheiden. Dagegen bleibt bei der von Nessler angegebenen Extractbestimmungsmethode der bei weitem grösste Theil des im Wein vorhandenen Glycerins, wie erwähnt, im Extract erhalten und bewirkt, dass Weine mit irgend erheblichem Glycerinzusatz noch nach 3stündigem Trocknen einen weichen, schmierig klebrigen Extract geben, während der Extract der Naturweine hart und meist voluminös blasig oder doch höchstens (bei starkem, durch Gährung erzielten Alkoholgehalt, mit welchem der normale Glyceringehalt steigt) etwas hartteigig plastisch ist.

Enthält der Wein noch unvergohrenen Zucker oder unvergährbare Kartoffelzuckerbestandtheile, so wird für gewöhnlich der nach Hager berechnete Extract etwas höher als der gefundene ausfallen. Enthält der Wein dagegen abnorme Mengen Glycerin, so wird der berechnete Extractgehalt erheblich geringer sein als der in Wirklichkeit gefundene. Die absolute Menge des in reinen Naturweinen enthaltenen Extractes kann innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, von wesentlichem Einfluss darauf sind u. a. Bodenverhältnisse der Gegend, in welcher der Wein gewachsen ist, Lage des betreffenden Rebberges, Witterung, Reifegrad der Trauben, Verlauf der Gährung und in so fern die Behandlung des Weines, als derselbe durch Fehler in der Behandlung zuweilen krankhafte Erscheinungen zeigt, welche seine Zusammensetzung erheblich ändern können, ohne dass ihm fremde Zusätze gegeben worden sind. Hat z. B. ein Wein, weil beim Stehen im Fass von der Oberfläche die Luft nicht genügend abgehalten ist, eine starke Decke von Kuhnen (Kahmpilz) angesetzt, so verzehren diese Gebilde nicht nur einen Theil seines Weingeistes, sondern auch seines Extractes; ebenso verliert ein Wein beim sogenannten „Fuchsigwerden" durch Ausscheidung brauner fester Flocken, ferner dadurch, dass er während längerer Zeit grosser Kälte ausgesetzt war, endlich durch vielfaches Schönen, sei es mit Hausenblase, sei es mit anderen Mitteln, an Extract. Die in reinen ausgegohrenen Naturweinen vorhandene Extractmenge steht in gewissem Verhältniss zu der vorhandenen Säure; sie beträgt nach Abzug der freien Säure des Weines bei keinem der untersuchten echten Weine weniger als 1,0 Proc. Es kann nun zwar vorkommen, dass ein echter Wein einmal etwas weniger säurefreien Extract enthält; bestimmt man aber in solchem Falle die nichtflüchtige Säure, so ergibt sich nach Abzug derselben vom Gesammtextracte des Weines immer noch ein Rest von mindestens 1,1 Proc. Man wird aber einen höheren Extract als 1,0 Proc. abzüglich der Gesammtsäure verlangen bei Weinen, welche noch viel unvergohrenen Zucker enthalten, aus irgend einem Grunde nicht weiter gähren; die ausgegohrenen nicht süssen Weine enthalten meist noch geringe Mengen Zucker (0,01 bis 0,1 Proc.); um so viel also die im Weine mit Hilfe von Fehling'scher Lösung ermittelte Menge Zucker 0,1 Proc. übertrifft, um so viel wird man mehr als 1 Proc. säurefreien Extract als zulässiges Minimum für Naturweine beanspruchen müssen. Bei Rothweinen ist die untere Grenze an säurefreiem Extract meist 1,2 Proc.;

hier einen Zusatz von etwas ausgelaugter Thierkohle. Nun wird filtrirt, das Filtrat, welches noch deutlich sauer sein muss, wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0,5 bis 1 Kubikcentim. einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsaurem Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Theil der Apfelsäure, Phosphorsäure, eine Spur Schwefelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Er wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, sammt dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die oben genannten Säuren enthält, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 Kubikcentim. betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch $^1/_2$- bis 1stündiges Stehen die etwa vorhandene Weinsäure in Form von weinsaurem Kalk in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heissem Wasser auf und concentrirt nochmals, bis der citronensaure Kalk krystallinisch sich abscheidet; er wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Salz hat die Zusammensetzung $Ca_3(C_6H_5O_7)_2.4H_2O$. Die meisten geprüften Naturweine erwiesen sich als frei von nachweisbaren Mengen Citronensäure; einige enthielten Spuren davon, so z. B. ein weisser 1878er Elsässer und ein weisser 1880er Italiener; die ermittelte Menge von Citronensäure betrug in diesen Weinen nur 0,003 und 0,002 Proc.

Einige saure Weine des Jahrganges 1879, deren Echtheit zweifellos war, wurden von F. Musculus und C. Amthor[1]) auf ihren Gehalt an Alkohol, Extract, Asche, Phosphorsäure und Gesammtsäure untersucht. Zur Bestimmung der Phosphorsäure lösten sie die Weinasche in verdünnter Salpetersäure, übersättigten mit Natronlauge, fügten dann Essigsäure hinzu, bis sich der gebildete flockige Niederschlag fast völlig gelöst hatte, erhitzten auf dem Wasserbade und titrirten mit essigsaurem Uran und Ferrocyankalium als Indicator: (s. Tabelle S. 833). Danach zeichnet sich ein aus unreifen Trauben bereiteter Wein aus durch ungewöhnlich hohen Gehalt an Extract, Säure, Asche und Phosphorsäure neben wenig Alkohol. Der Extract ist meist von gelatinöser Beschaffenheit, wohl durch Gegenwart von nicht in Zucker verwandelten Pectinstoffen.

C. Schmitt und C. Hiepe[2]) haben die Vorschläge zur Bestimmung der nichtflüchtigen organischen Säuren im Wein geprüft. Sie zeigen, dass das Verfahren von Kayser nicht brauchbar ist und empfehlen schliesslich folgende Methode: Man verdampft 200

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1882 S. 192.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 424 und 534.

In 100 Kubikcentim. 1879er Weisswein	Alkohol Vol.-Proc.	Extract	Asche	Säure	Phosphor-säure
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Schlettstadter	7	2,645	0,360	0,750	0,070
Scharrachbergheimer .	7	2,162	0,184	0,950	0,030
Oberbergheimer . . .	—	2,370	0,280	—	0,035
Willerthaler	7	2,911	0,329	1,300	0,050
Lothringer	6,5	2,135	0,203	0,920	0,039
Ober-Rhein, Elsass . .	8	2,504	0,269	1,180	0,049
Wasselnheimer . . .	6,5	2,427	0,210	1,000	0,045
Pfälzer	—	2,328	0,195	1,300	0,039
Rhein-Hessischer . .	7	2,523	0,198	1,225	0,045
Mittelzahlen für normale Elsässer Weine aus reifen Trauben . .	9	1,900	0,190	0,700	0,018

Kubikcentim. Wein auf die Hälfte, lässt erkalten und versetzt mit Bleiessig bis zur alkalischen Reaction. Nach einiger Zeit wird der Bleiniederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis nur noch eine schwache Bleireaction im Filtrat eintritt. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser in ein Becherglas gespritzt, noch mehr Wasser zugefügt und dann so lange heiss Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Zersetzung vollständig ist. Es wird heiss filtrirt und das Schwefelblei mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verdampft, bis ungefähr 50 Kubikcentim. übrig sind, sodann mit Kalilauge genau neutralisirt und wiederum concentrirt. Jetzt wird mit einem Ueberschuss einer gesättigten Lösung von essigsaurem Kalk versetzt und unter öfterem Umrühren 4 bis 6 Stunden stehen gelassen; dann wird abfiltrirt und mit gerade so viel Wasser ausgewaschen, dass Filtrat mit Waschwasser 100 Kubikcentim. beträgt. Der weinsaure Kalk wird durch heftiges Glühen in Aetzkalk übergeführt und dieser, je nach der Menge, mit 10 bis 15 Kubikcentim. Normalsalzsäure übergossen, nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt und mit Normallauge der Säureüberschuss zurücktitrirt. Für je 1 Kubikcentim. Normalsäure, welche durch den Aetzkalk gesättigt ist, werden 0,075 Grm. Weinsäure berechnet und der so erhaltenen Menge noch 0,0286 Grm. zugezählt, welche Summe die in 200 Kubikcentim. Wein enthaltene Gesammtweinsäure darstellt. Das Filtrat vom weinsauren Kalk wird verdampft, bis etwa noch 20 bis 30 Kubikcentim. zurückbleiben, und erkaltet mit dem 3fachen Volumen 96procentigem Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Dieses Gewicht entspricht den Kalksalzen der Aepfelsäure, der Bernsteinsäure, der noch in Lösung gebliebenen Weinsäure und der Schwefelsäure des Weines. Der gewogene Niederschlag wird in einem Becherglas mit heissem Wasser und der eben zur Lösung erforderlichen Menge Salzsäure

versetzt, filtrirt, das Filtrat heiss mit kohlensaurem Kali bis eben zur alkalischen Reaction versetzt und der kohlensaure Kalk abfiltrirt. Das Filtrat, welches nun die genannten Säuren wieder als Kalisalze enthält, wird mit Essigsäure neutralisirt, bis auf einen kleinen Rest verdampft und siedend heiss mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag vom bernsteinsauren und schwefelsauren Baryt wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der schwefelsaure Baryt bleibt auf dem Filter und wird mit demselben geglüht und gewogen; der bernsteinsaure Baryt geht in Lösung und wird diese wieder mit Schwefelsäure gefällt. 233 Th. Baryumsulfat entsprechen 118 Th. Bernsteinsäure. Aus der Bernsteinsäure, sowie der Schwefelsäure und der in Lösung gebliebenen Menge Weinsäure = 0,0286 berechnet man die Gewichte der entsprechenden Kalkverbindungen und subtrahirt dieselben vom Gewicht des Gesammtkalkniederschlages; der Rest ist äpfelsaurer Kalk, von welchem 172 Th. 134 Th. Aepfelsäure entsprechen. Zur Bestimmung der freien Weinsäure ist es nun erforderlich, eine möglichst genaue Weinsteinbestimmung auszuführen: Nach Angabe der Verfasser soll die Methode von Berthelot und Fleurieu (vergl. J. 1864. 442) sehr gute Resultate geben. Es ist rathsam, den ausgeschiedenen Weinstein in wenig Wasser zu lösen, sodann unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator mit $^1/_{10}$ Lauge zu titriren. Multiplicirt man das Gewicht des Weinsteins mit 0,8, so erhält man die ihm entsprechende Weinsäure und durch Vergleichung dieser Menge mit der ermittelten Gesammtweinsäure erfährt man die Menge der vorhandenen freien Weinsäure.

Das Verfahren zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure von Berthelot und Fleurieu ist nach Amthor[1] unbrauchbar.

Zur Bestimmung des Tannins und der Oenogallussäure wird nach F. Jean[2] der zum Syrup verdampfte Wein mit gefällter Kieselsäure gemischt, bei 60 bis 70° getrocknet und der Rückstand mit Aether ausgezogen (vgl. J. 1881. 759).

Um die adstringirenden Stoffe im Wein zu bestimmen weicht A. Girard[3] 3 bis 5 Grm. Hammel-Darmsaiten, bevor sie geölt sind, einige Stunden im Wasser ein und legt sie dann in 100 Kubikcentim. Wein. Ist nach 1 bis 2 Tagen der Wein entfärbt, so werden die Darmstückchen mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Gewichtszunahme entspricht dem Gesammtgehalt an Oenotannin und Farbstoffen.

Zur Nachweisung von Fuchsin empfiehlt P. Pastrovich[4] den Wein mit dem gleichen Gewichte gröblich gepulvertem Braunstein zu schütteln. Die Beerenfarbstoffe, Cochenille und echter Rothwein werden nahezu farblos, Wein, mit Roth- oder Blauholz und Orseille geröthet, erleidet eine Verfärbung ins Bräunlichgelb. Wird hingegen eine

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 196.
2) Compt. rend. 94 S. 735.
3) Compt. rend. 95 S. 185.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 808.

uchsinlösung oder mit Fuchsin versetzter Wein mit Braunstein geschüttelt, tritt selbst beim Erhitzen keine Entfärbung der Flüssigkeit, ja nicht nmal eine Verminderung der Intensität der Färbung ein. Es gelingt auf ese Art auch in natürlichem Rothwein, welcher zur Erhöhung seiner arbe mit Fuchsin versetzt wurde, letzteres mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Von Geissler[1]) wird zum Nachweise von Fuchsin in da- it gefärbten Weinen das Erwärmen desselben im Reagensglase mit einem ückchen Stearin empfohlen. Die geringsten Spuren Fuchsin färben s Stearin nach dem Durchschütteln mit der demselben charakteristi- hen Färbung, während der reine Weinfarbstoff dasselbe nach dem Er- lten nur etwas missfarbig erscheinen lässt. — Nach C. H. Wolff[2]) ifft diese Reaction zu, bei Gegenwart von Fuchsin (salzsaures Rosanilin) cht aber von Fuchsin *S* (rosanilinsulfosaures Natrium), welches neuer- ngs von französischen Weinhändlern verwendet werden soll.

Nach Ch. Thomas[3]) wird neuerdings zum Färben von Wein ein ordeauxroth oder Rouge végétal genannter Naphtalinfarbstoff rwendet. Zum Nachweis desselben legt man in 20 Kubikcentim. des untersuchenden Weines 0,2 Grm. Seide, erwärmt, wäscht die Seide s und trocknet. Bei Gegenwart von Bordeauxroth erscheint die Seide anatroth, auf Zusatz von Ammoniak braun.

Nach D. Boni gibt echter Rothwein mit Kalkmilch einen grünlich- lben Niederschlag, bei Gegenwart von Campecheholzfarbstoff ist der- lbe bläulich. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Wasser übergossen, nn wird tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis die lüssigkeit wieder eine rothe Farbe anzunehmen beginnt, worauf man soluten Alkohol zusetzt und von neuem filtrirt. Setzt man nun dem ltrate einige Tropfen Ammoniummolybdat hinzu, so verwandelt sich e Farbe bei Anwesenheit des fraglichen Farbstoffs in purpurroth, ährend sie bei echtem Weine unverändert bleibt. — E. Geissler[4]) ndet, dass nicht alle echten Weine einen grünlichen Niederschlag mit alkmilch geben, während die angegebene Reaction mit Ammonium- olybdat zutrifft. — Sehr ausführlich wird die Untersuchung des eines von L. Rösler besprochen in den Mittheilungen der emisch-physiologischen Versuchsstation für Wein d Obstbau in Klosterneuburg (Wien 1882).

C. *Bierbrauerei.*

Gerste und Malz. Die Saatgerste bespricht ausführlich Körnicke[5]). — Nach C. O'Sullivan[6]) enthält Gerste etwa Proc. α-Amylan und 0,3 Proc. β-Amylan.

1) Pharm. Centralh. 1882 S. 211 und 247.
2) Pharm. Centralh. 1882 S. 391.
3) Répert. de Pharmac. 10 S. 64.
4) Pharm. Centralh. 1882 S. 593.
5) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. *114 bis 394.
6) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 149.

Der neue Keimapparat von J. Stainer[1]) enthält auf einem glasirten Steingutteller *a* (Fig. 205) eine Schicht Sand *b*, auf welche die runde, 16 Centim. im Durchmesser haltende poröse Keimplatte *c* gelegt wird, welche 100 ovale Vertiefungen zur Aufnahme der Gerstenkörner hat. Darüber wird eine Glocke *d* aus Steingut gestülpt, während die Oeffnungen *e* und *f* für die nöthige Lüftung sorgen.

Fig. 205.



Um den Einfluss verschiedener Weichwasser festzustellen, verwendete K. Michel und Jaeckel-Handwerck[2]) eine etwas gelblich gefärbte böhmische Gerste von 1,1994 spec. Gew., 15,01 Proc. Wassergehalt, 2,55 Proc. Asche und 63,75 Proc. Extractgehalt. Es wurden nun eingeweicht je 50 Grm. Gerste mit 60 Kubikcentim. destillirtem Wasser (I), desgleichen mit 60 Kubikcentim. Wasser, welches 1 Proc. Kochsalz enthielt (II) und mit 60 Kubikcentim. Brunnenwasser, welches im Liter 425 Milligrm. Abdampfrückstand, davon 120 Milligrm. Organisch ergab (III). Nach 25 Stunden wurde bei allen 3 Versuchen das erste Weichwasser gewechselt und die Gerste mit 60 Kubikcentim. Wasser der ursprünglichen Beschaffenheit übergossen. Nach 20 und 29 Stunden wurde nochmals frisches Weichwasser aufgegeben; die erhaltenen Resultate sind, auf 100 Grm. Gerste berechnet, in folgender Tabelle zusammengestellt:

Probe	1. Weiche Dauer 25 Stunden			2. Weiche Dauer 20 Stunden			3. Weiche Dauer 29 Stunden			Im Ganzen 74 Stunden		
	Wasser-aufnahme	Entzogene Substanz		Wasser-aufnahme	Entzogene Substanz		Wasser-aufnahme	Entzogene Substanz		Wasser-aufnahme	Entzogene Substanz	
		unorg.	organ.		unorg.	organ.		unorg.	organ.		unorg.	organ.
	Kbc.	Grm.	Grm.	Kbc.	Grm.	Grm.	Kbc.	Grm.	Grm.	Kbc.	Grm.	Grm.
I	42	0,129	0,109	13,6	0,070	0,064	8	0,053	0,048	63,6	0,252	[illegible]
II	38	0,087	0,130	12,8	0,650	0,109	6	0,324	0,040	56,8	1,061	[illegible]
III	42	0,131	0,121	8,0	0,067	0,067	10	0,043	0,043	60,0	0,241	[illegible]

An unorganischen Stoffen hat somit das destillirte Wasser (I) ...
mehr ausgezogen als das Brunnenwasser, das mit Chlornatrium ...
Wasser dagegen erheblich mehr. Dadurch wird bestätigt, ...
Kochsalz lösend auf die Eiweissstoffe wirkt und dass die Gegenw...
Kalksalzen, in grösserem Maasse aber das Kochsalz, das Eindrin...

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 167.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 98.

in das Gerstenkorn erschwert, so dass die allgemeine bekannte
, dass durch das weiche Wasser der Quellprocess beschleunigt
nfalls bestätigt ist. Dagegen wird die Ansicht, dass durch
Vasser mehr Substanz wie durch hartes entzogen wird, hinfällig.
geweichten Gerstenproben angestellte Keimversuche ergaben,
Körner aus Versuch I und III regelmässig keimten, während
Versuch II die doppelte Zeit zu ihrer Wurzelentwickelung be-
Kochsalz wirkt somit verlangsamend auf den Keimungsprocess.
suche über das Einweichen der Gerste mit Wasser von
lener Zusammensetzung von E. Mills und J. Pettigrew[1])
dass Wasser, in welchem Gerste geweicht wurde, mindestens
uminate enthält: eines durch Metaphosphorsäure fällbar, das
lurch Aufkochen. Ersteres kann durch eine Gypslösung im
rückbehalten werden, wahrscheinlich auch, aber im geringeren
durch eine Calciumcarbonatlösung; die Kalksalze vermindern
die Lösung der Eiweissstoffe aus dem Korn. Das Burtoner
ntzieht mehr Eiweissstoffe oder wenigstens ebenso viel als eine
- oder Carbonatlösungen. Die Verff. glauben daher die be-
Werthschätzung des Burtoner Wassers seinem Gehalte an Ni-
schreiben zu sollen, welche als die Keimung befördernde Stoffe
sind. Um beim Weichen möglichst wenig Extract zu verlieren,
ntlich ein 0,1 Proc. Gyps haltiges Wasser zu empfehlen, wel-
rtheilhaft etwas salpetersaures Calcium zugesetzt wird. Will
ch zum Weichen nur so viel Wasser verwenden als eben zur
g des Kornes erforderlich ist, so kann man auch ein weiches
verwenden, ohne Verluste befürchten zu müssen.

Mälzung mit Nachweiche auf der Tenne wird nach
unsky[2]) die sorgfältig geputzte Gerste im Winter 40 bis 52
in wärmerer Zeit 24 bis 30 Stunden eingeweicht. Die Quell-
ser werden wie üblich abgelassen, das erste Wasser nach 6 bis
weite nach 12 bis 16, das dritte nach 24 bis 30 Stunden Weichung.
geweichte Gerstenhaufen wird 24 bis 30 Centim. hoch auf der
ausgebreitet und bei jeder weiteren Bearbeitung stufenweise
gelegt. Von nun an wird der Haufen in 5 bis 6 Stunden um-
n und vorerst regelmässig mittels gewöhnlicher Giesskanne ge-
so dass bis zur Zeit des Aeugelns der Gerste der erwünschte
rad erreicht wird. Das Verfahren soll sich sehr gut bewähren.

einem Mälzungsversuche verwendete C. Völckner[3])
logrm. Gerste; geweicht wurde 4 Tage bei 5° Wassertemperatur.
seitigung von 100 Kilogrm. Abschwemmgerste wog die quell-
rste 8930 Kilogrm., so dass 3030 Kilogrm. Wasser von der
ufgenommen waren. Das fertige Grünmalz wog 8310 Kilo-
dass auf der Tenne 620 Kilogrm. Wasser verdunstet waren.

1) Journ. Chem. Soc. 1882 S. 38; Dingl. polyt. Journ. 247 S. 83.
2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 84.
3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 286.

Das Darrmalz wog 4780 Kilogrm., die Keime wogen 300 Kilogrm. Der Wasserverlust auf der Schwelke betrug 0,96 Proc., so dass auf der Darre 3530 Kilogrm. Wasser verdampft waren. Die Wasserverdampfung auf der Darre betrug somit für 100 Kilogrm. Grünmalz 42,48 Kilogrm., für 100 Kilogrm. Darrmalz 73,85 Kilogrm.

Zur Beurtheilung einer Braugerste ist nach den Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München [1]) ein Keimversuch in Form einer Probemälzung mit etwa 1 Liter Getreide sehr zu empfehlen. Zur Ausführung einer solchen Probemälzung mit 8 verschiedenen Gersten wurden sämmtliche Proben unter möglichst gleichen Verhältnissen geweicht, gemälzt und gedarrt. Die von Unkrautsamen, Haferkörnern, Steinen u. dgl. befreite und durch Sieben staubfrei gemachte Gerste wurde gewogen, dann gewaschen, bis das Wasser rein ablief, und hierauf in einem cylindrischen, als Weichstock dienenden Glasgefäss mit dem gleichen Gewichte Wasser (Thalkirchner Leitungswasser) eingeweicht. Nach einigen Stunden nahm man die Schwemmlinge ab, deren Gewicht man alsdann im lufttrockenen Zustande ermittelte. Das Wechseln des Weichwassers erfolgte ungefähr alle 24 Stunden bei einer Maximaltemperatur des Weichlokales von + 15° und wurde immer genau dieselbe Wassermenge ersetzt. Nachdem die Gerste den richtigen Weichgrad (Quellreife) erreicht hatte, brachte man dieselbe in einer 6 bis 8 Centim. hohen Schicht auf Rosshaarsiebe. Jedes Sieb wurde auf eine flache, etwas Wasser enthaltende Schale gestellt und ausserdem noch mit einem genetzten Tuch bedeckt. Gewendet wurde 2mal täglich und, da der Versuchskeller sehr trocken war, nach Bedarf mittels eines Zerstäubungsapparates befeuchtet. Schimmel war, mit Ausnahme einer Spur bei Gerste Nr. 4 nirgends beobachtet; es ist bei diesen Versuchsmälzungen im kleinen Maassstabe ganz wesentlich, die Gersten vor dem Weichen von Staub zu befreien und noch sorgfältigst zu waschen, indem man die Körner im Wasser vorsichtig zwischen den Fingern oder einem Tuche reibt, weil man sonst immer mit arger Verschimmelung des Keimgutes zu kämpfen hat. Das Grünmalz wurde nach erfolgter, feinmehliger Auflösung gewogen und sofort — ohne Schwelke an der gewöhnlichen Luft — auf eine kleine, quadratische, mit Gas heizbare einhordige Versuchsdarre gebracht, auf welcher es 24 Stunden verblieb. Das Schwelken währte 12 Stunden bei einer Maximaltemperatur von 36°; dann wurde die Temperatur allmählich gesteigert und zuletzt 5 Stunden mit 80° in Malz abgedarrt. Das noch heiss durch Abreiben und Sieben von den Keimen befreite Malz wurde immer 2 Tage liegen gelassen und dann auf die Extractausbeute und die näheren Extractbestandtheile untersucht. Wie aus nachfolgender Zusammenstellung der Mälzungsergebnisse ersichtlich ist, hat die schwedische Gerste die verhältnissmässig grösste Ausbeute von 92,86 Proc. Malztrockensubstanz — auf Gerstentrockensubstanz bezogen

1) Vergl. Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 189.

— ergeben, was sich wohl natürlich durch das zurückgebliebene Wachsthum und die wenig entwickelten Wurzelkeime erklärt. Die geringste Malzausbeute lieferte die mährische Gerste, welche nebst der Frankengerste sehr schwer weichte. Das grösste Korngewicht hatte weder die Malzausbeute, noch eine grösste Ausbeute an Extract zur Folge, ebenso wenig, wie das geringste Korngewicht nicht nothwendigerweise eine geringere Malz- und Extractausbeute im Gefolge hat.

Nr.	Gerstensorte	Trockengehalt der Gerste	Durchschnittsgew. eines lufttrockenen Gerstenkorns	Schwemmlinge aus lufttrockener Gerste	Quelldauer	Keimdauer	Beginn der Keimung nach	Grünmalz aus lufttrockener Gerste	Keimfreies Darrmalz aus lufttrockener Gerste	Trockengehalt des Darrmalzes	Malztrockensubstanz aus Gerstentrockensubstanz
		Proc.	Milligr.	Proc.	Stnd.	Tage	Stdn.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1	Ungarische .	85,87	37,64	0,73	75	11,0	41	148,1	83,2	5,79	91,27
2	Slovakische .	87,03	38,02	0,44	92	9,4	34	153,1	84,4	6,55	90,62
3	Regensburger	84,65	41,17	1,28	79	8,9	47	157,3	81,0	4,80	91,09
4	Böhmische .	86,31	44,50	0,82	74	8,9	38	151,9	83,3	5,40	91,30
5	Fränkische .	82,35	47,40	1,40	95	10,25	57	146,4	78,5	4,72	90,82
6	Saalgerste .	86,56	43,60	0,56	73	9,33	48	153,7	83,3	5,42	91,01
7	Mährische .	86,7	38,65	1,34	94	9,25	46	158,2	80,8	5,07	89,17
8	Schwedische .	81,69	39,93	1,14	92	11,05	92	152,9	79,6	4,85	92,86

Der Stickstoffgehalt der Gersten und der erhaltenen Malze nebst den einzelnen Bestandtheilen der Gersten- und Malzaschen betrug:

	Gersten							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Stickstoff . . .	1,809	1,629	1,877	1,809	1,859	1,696	1,750	1,605
Asche	2,69	2,64	2,85	2,57	2,81	2,86	2,65	2,63
Kieselsäure . .	0,599	0,671	0,656	0,651	0,826	0,579	0,645	0,711
Phosphorsäure .	1,010	0,790	1,078	0,923	0,798	0,817	0,804	0,767
Schwefelsäure .	—	—	—	0,082	0,147	—	—	0,107
Kalk	0,056	0,059	0,065	0,062	0,059	0,037	0,640	0,067
Magnesia . . .	—	—	—	0,231	0,229	0,216	—	0,224
Eisenoxyd . . .	0,009	0,013	0,016	0,015	0,007	0,013	0,009	0,003
Kali	—	—	—	0,315	0,608	0,528	—	0,592
	Malze							
Stickstoff . . .	1,625	1,600	1,857	1,798	1,729	1,568	1,733	1,413
Asche	2,48	2,39	2,44	2,30	2,42	2,35	2,32	2,31
Kieselsäure . .	0,598	0,711	0,677	0,644	0,725	0,556	0,770	0,651
Phosphorsäure .	0,929	0,868	0,904	0,708	0,779	0,784	0,830	0,693
Schwefelsäure .	0,029	0,054	0,012	0,029	0,012	0,019	0,031	0,058
Kalk	0,091	0,072	0,087	0,077	0,084	0,096	0,085	0,082
Magnesia . . .	0,253	0,266	0,236	0,219	0,239	0,239	0,219	0,212
Eisenoxyd . . .	0,022	0,018	0,019	0,014	0,017	0,011	0,015	0,015
Kali	0,468	0,363	0,470	0,367	0,385	0,417	—	0,407

Man ersieht daraus, wie verschieden der Verlust an den einzelnen Bestandtheilen des Gerstenkorns beim Mälzen ist. Ein Antheil davon trifft auf die Weiche, in welcher das Weichwasser in das Korn eindringt und auslaugend wirkt. Ein anderer Antheil betrifft die mit dem Malzkeim entfernten Stoffe. Obwohl das zu den Weichversuchen verwendete Münchener Wasser nicht gerade sehr hart ist, hat es doch die Extraction des Kalkes aus den obigen 8 Gersten ganz aufgehoben und ist Kalk ins Gerstenkorn eingetreten. Die Magnesia im Weichwasser scheint sich indifferenter zu verhalten (vgl. J. 1881. 766). Die Untersuchung der Malze geschah nach der Proportionalitätsmethode auf Extract unter ganz gleichmässiger Maischbehandlung. Die Extractausbeute wurde aus den bei der Temperatur von 17,5° erhobenen specifischen Gewichten der Würzen nach der Balling'schen Tabelle berechnet. Von den näheren Extractbestandtheilen sind Zucker, die Stickstoff haltigen und Aschebestandtheile ermittelt worden. Die aus dem Maischversuche gewonnenen Zahlen mit der ursprünglichen Zusammensetzung der Gerste sind in nachstehender Tabelle eingetragen, welche ausserdem noch die Bestandtheile des Malzes und Malzextractes enthält, die aus 100 Gew.-Th. der Gerstentrockensubstanz erhalten wurden. Von sämmtlichen Gersten kann eigentlich nur die schwedische (Nr. 8) als schlecht aufgelöst betrachtet werden. Beim Vermälzen im Grossen verhielten sich die Gersten gerade so, wie beim Probemälzen beobachtet wurde.

Nr. Gerstensorte	Proc. der Gerstetrockensubstanz		Proc. der Malztrockensubstanz						Proc. der Gerstentrockensubstanz			
						im Extract			im Malz			im Extr.
	Stickstoff	Asche	Stickstoff	Asche	Extract	Stickstoff	Zucker (Maltose)	Asche	Stickstoff	Asche	Extract	Stickstoff
1	1,809	2,69	1,625	2,48	77,83	0,757	51,33	1,290	1,483	2,263	71,03	0,691
2	1,629	2,64	1,600	2,39	79,91	0,763	53,02	1,240	1,450	2,166	72,41	0,691
3	1,877	2,85	1,857	2,44	76,05	0,822	56,56	1,390	1,691	2,222	69,27	0,749
4	1,809	2,57	1,813	2,30	77,47	0,753	57,13	1,240	1,655	2,100	70,73	0,687
5	1,859	2,81	1,729	2,42	72,26	0,792	56,37	1,199	1,570	2,198	65,62	0,719
6	1,696	2,86	1,568	2,35	78,61	0,771	57,10	1,280	1,427	2,139	71,54	0,701
7	1,750	2,65	1,733	2,32	78,73	0,758	54,55	—	1,545	2,069	70,20	0,676
8	1,605	2,63	1,413	2,31	65,05	0,590	46,75	1,130	1,313	2,147	60,47	0,548

L. Aubry [1]) macht bemerkenswerthe Mittheilungen über die Untersuchungen von 76 Gersteproben. Darnach beträgt der Durchschnittsgehalt an Stickstoff aus sämmtlichen Gersten 1,682 Proc., woraus sich

1) 5. Jahresbericht der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München (Freising 1882). Dem Herrn Direktor Aubry für gütige Uebersendung besten Dank.

13 Proc. Proteïnstoffe berechnen; der durchschnittliche Phosphorgehalt betrug 1,056 Proc. Die stickstoffreichste Gerste stammte em Rheinthal bei Basel auf badischem Grunde mit 2,4 Proc. Stick= 15,00 Proc. Proteïnstoffen; dieselbe Gerste hatte auch am en Phosphorsäure = 1,696 Proc. Eine russische Gerste aus dem agebiete besass den nächst-höheren Stickstoffgehalt von 2,094 Proc. übrigen Gersten bewegten sich zwischen den Grenzen von 1,337 Stickstoff = 8,36 Proc. Proteïnstoffen, einer böhmischen von a. d. Eger als stickstoffärmste und 2,020 Proc. Stickstoff = 12,62 Proteïnstoffen. Auch das Minimum der Phosphorsäure fällt mit bengenannten stickstoffärmsten Gerste zusammen, welche 0,756 davon enthielt. Die Extreme und Durchschnitte für den Proteïnlt und Phosphorsäure der untersuchten Gersten aus den letzten 5 gängen finden in folgender Zusammenstellung übersichtlichen Aus-t:

		1876	1877	1878	1879	1880
teïnstoffe	Maximum	13,21	13,10	14,00	12,69	15,00
	Minimum	8,01	8,47	7,60	8,06	8,36
	Differenz	5,20	4,63	6,40	4,63	6,64
	Mittel	10,54	11,04	10,96	10,92	10,51
osphorsäure	Maximum	1,145	1,199	1,365	1,319	1,696
	Minimum	0,614	0,430	0,715	0,852	0,756
	Differenz	0,531	0,769	0,650	0,467	0,940
	Mittel	0,903	0,851	1,013	1,103	1,056

Im Ganzen waren demnach die letztjährigen Gersten, d. h. dieen der 1880er Ernte sehr reich an Phosphorsäure. Nur 23 enten weniger als 1 Proc. Phosphorsäure und davon nur 8 weniger als Proc. Die Stickstoffwerthe bewegten sich zwischen grossen Exen, doch herrschten die Mittelzahlen vor. 25 Gersten, also 33 Proc. ielten unter 10 Proc. Proteïnstoffe und 14 davon unter 9,5 Proc.; 8 Gersten, also 10,5 Proc. gingen im Proteïngehalt über 12 Proc. J. 1881. 763).

Nach Ländern geordnet ergeben sich folgende Durchschnittswerthe rocenten der Trockensubstanz:

	Stickstoff	Berechnete Proteïnstoffe	Phosphorsäure
Böhmen . .	1,395	8,72	0,939
Ungarn . .	1,515	9,47	1,071
England . .	1,587	9,92	1,358
Mähren . .	1,590	9,94	1,036
Frankreich .	1,618	10,11	0,962
Preussen . .	1,632	10,20	1,077
Elsass . . .	1,634	10,21	1,029
Braunschweig	1,674	10,46	1,008
Hessen . .	1,677	10,48	1,049
Bayern . .	1,786	11,16	1,161
Schweden . .	1,914	11,96	1,169
Russland . .	1,925	12,03	1,085
Baden . . .	2,073	12,96	[illegible]

4 Gerstesorten folgender Zusammensetzung:

Nähere Bezeichnung der Gerste (Heimath)	Wassergehalt	In Procenten der Gerstentrockensubstanz:				Keimfähigkeit
		Stärke	Stickstoff	Berech. Proteïnstoffe	Phosphorsäure	
	Proc.					Proc.
1. Gouvernement Minsk, Russland	13,40	66,72	1,832	11,45	1,069	92,0
2. Tscheremissen Wolga, Russland	13,35	65,63	1,885	11,78	1,254	94,0
3. Hanna, Mähren	13,77	68,65	1,522	9,51	0,887	99,0
4. Tscheremissen Wolga, Russland	13,75	64,10	1,892	11,82	1,096	94,0

ergaben gemälzt und bei 75° gedarrt folgende Malze: (siehe Tabelle Seite 843).

57 weitere Analysen verschiedener Malze ergaben ein Verhältniss von Maltose und Nichtmaltose Mt:NMt = 1:0,34 bis 1:0,71. Nach den zahlreichen Beobachtungen im Laboratorium der k. b. landwirthschaftlichen Centralschule Weihenstephan (Direktor C. Lintner) und den Resultaten der vergleichenden Beobachtung im Stationslaboratorium haben sich diejenigen Malze in der Praxis anstandslos bewährt, welche ein Verhältniss der Maltose zu Nichtmaltose zwischen den Extremen 1:0,48 bis 1:0,54 zeigten, was ungefähr dem bei der früheren Berechnung des Zuckers in der Würze als Dextrose als normal angenommenen D:ND (Dextrose zu Nicht-Dextrose) zwischen 1:1,2 bis 1:1,3 entspricht. Die Klagen über hohe Vergährung und geringe schaumhaltende Kraft der Biere, häufige Trübungen von Saccharomyces exiguus treffen die Malze, deren Verhältniss von Mt.:NMt. im Laboratorium unter 1:0,48 gefunden wurde, während langsame Hauptgährung und schlechte Vergährung, schwieriges Absetzen der Hefen im Lagerfass und geringe Haltbarkeit der Biere mit der Zunahme des Nichtzuckers Hand in Hand gingen.

Der Säuregehalt wurde in 7 Malzen zu 0,1881 bis 0,4705 Proc. Milchsäure bestimmt. Die meisten guten Braumalze besitzen einen Säuregehalt entspr. 0,2 bis 0,3 Proc. Milchsäure.

Es wurden ferner 24 Betriebswürzen der Betriebszeit 1880/81 untersucht; von den Analysen sind hier nur diejenigen angegeben, bei denen die Würze desselben Sudes aus dem Hopfenkessel (k) und als Anstellwürze (a) untersucht wurde: (siehe Tabelle Seite 844 und 845).

Herkunft des Malzes	Stunden auf der Darre	Im lufttrockenen Malze			Aus der Trockensubstanz in Proc.						Im trockenen Extracte in Proc.					Im Extract-Verhältniss der Maltose zu Nicht-Maltose = 1 :
						Nähere Extractbestandtheile										
		Proc. Trockensubstanz	Proc. Wasser	Proc. Extract	Extract	Maltose	Dextrose (ber.)	Stickstoff	(ber.) Proteïnstoff = N × 6,25	Phosphorsäure	Maltose	(ber.) Dextrose	Stickstoff	(ber.) Proteïnstoff = N × 6,25	Phosphorsäure	
aus Gerste Nr. 2: gemälzt auf Tenne gedarrt auf 2 Hordendarre	24	90,58	9,42	68,72	75,87	57,43	38,28	0,702	4,390	—	75,68	50,45	0,926	5,79	—	0,32
aus Gerste Nr. 2: gemälzt auf Tenne gedarrt auf 3 Hordendarre	"	90,91	9,09	69,02	75,93	55,52	37,01	0,680	4,252	—	73,12	48,74	0,896	5,60	—	0,37
aus Gerste Nr. 2: gemälzt im Keimapparat gedarrt auf 2 Hordendarre	"	90,52	9,48	68,10	75,24	55,75	37,17	0,797	4,980	—	74,09	48,06	1,060	6,62	—	0,35
aus Gerste Nr. 2: gemälzt auf Tenne gedarrt auf 2 Hordendarre	16	90,81	9,19	68,63	75,80	55,61	37,07	0,703	4,390	—	73,36	48,90	0,926	5,80	—	0,36
aus Gerste Nr. 2: gemälzt im Keimapparat gedarrt auf 2 Hordendarre	16	90,50	9,50	68,60	75,80	55,98	37,32	0,699	4,350	—	73,85	49,23	0,922	5,76	—	0,35
aus Gerste Nr. 1	24	92,67	7,33	71,98	77,68	56,37	37,58	0,600	3,750	0,686	72,57	48,38	0,772	4,825	0,883	0,377
aus Gerste Nr. 4	24	90,50	9,50	68,22	75,38	51,92	34,61	0,540	3,375	0,639	68,88	45,92	0,717	4,481	0,848	0,450
aus Gerste Nr. 3	"	90,90	9,10	75,91	83,51	55,95	37,30	0,494	3,087	0,597	67,00	44,67	0,591	3,693	0,715	0 500

		I		II		III		IV	
		k	a	k	a	k	a	k	a
	Spec. Gewicht + 15° .	1,0496	1,0546	1,0548	1,0558	1,0545	1,0591	1,0552	1,0[illegible]
in Procenten der Würze	Extract	12,63	13,76	13,81	14,06	13,73	14,91	13,91	15,1[illegible]
	Maltose	7,98	8,52	8,88	9,58	7,83	8,49	7,81	8,49
	Stickstoff	0,0905	0,0876	0,0974	0,0997	0,0733	0,0810	0,0817	0,0[illegible]
	Proteïnstoffe . . .	0,566	0,548	0,609	0,623	0,458	0,509	0,511	0,5[illegible]
	Phosphorsäure . .	0,0904	0,0985	0,0970	0,1004	0,0803	0,0848	0,0721	0,0[illegible]
	Acidität	0,2565	0,1161	0,1701	0,1071	0,0831	0,0959	0,0580	0,0[illegible]
in Proc. des Extracts	Maltose	63,18	61,92	64,34	68,16	57,00	56,94	56,20	56,[illegible]
	Stickstoff	0,716	0,637	0,706	0,709	0,533	0,546	0,589	0,5[illegible]
	Proteïnstoffe . . .	4,480	3,982	4,413	4,431	3,331	3,416	3,681	3,5[illegible]
	Phosphorsäure . .	0,716	0,716	0,703	0,713	0,585	0,569	0,519	0,5[illegible]
	Acidität	2,031	0,843	1,232	0,761	0,605	0,643	0,417	0,5[illegible]
	Mt. : NMt. = 1 : . .	0,582	0,615	0,554	0,467	0,754	0,756	0,779	0,7[illegible]

Von diesen 9 Suden hat sich bei 6 Würzen im Extract durch den Abkühlungsprocess der Zuckergehalt entweder gar nicht, oder nicht wesentlich geändert, während bei einer Würze eine Verminderung des Zuckers (I) und bei 2 Würzen eine ganz bedeutende Vermehrung des Zuckers sich ergab, für die eine Erklärung nicht gegeben werden kann. Auffallend sind die geringen Unterschiede im Stickstoffgehalt der Extracte, die für den ersten Augenblick sogar überraschend erscheinen. Bekanntlich wird im Kühlgeläger eine sehr stickstoffhaltige Substanz abgesetzt, von der man annimmt, dass sie aus dem beim Kochen der Würze sich flockig abscheidenden (Bruch im Hopfenkessel) Gerinsel nebst durch den Einfluss des Sauerstoffes und die Temperaturerniedrigung auf der Kühle (oder beim Kühlungsprocess unter Anwendung anderer Kühlvorrichtungen) gebildeten Niederschlägen zusammengesetzt ist. Aus der obigen Zusammensetzung ist in der Rubrik Stickstoff Proteïnstoffe zwischen Extract der Hopfenkesselwürze und Extract der Anstellwürze kein wesentlicher Unterschied ersichtlich, denn die geringen Differenzen sind auf Versuchsfehler zurückzuführen, woraus hervorgehen dürfte, dass die Ausscheidung von Stickstoffverbindungen während des Abkühlungsprocesses in der That hauptsächlich der Temperaturerniedrigung weniger der Berührung mit Sauerstoff zu verdanken sein wird. Es möchte in den mit Kesselwürze gefüllten Flaschen eben dasselbe vorgegangen sein und zwar bei Ausschluss von Luft, was auf der Kühle an der Luft geschah. Das aus 100 Grm. Würze sich ergebende Geläger schwankte zwischen 0,065 bis 0,0066 Grm. mit 10,91 bis 5,80 Proc. Stickstoff.

Nach ferneren Mittheilungen von Aubry über die Stickstoffhaltigen Bestandtheile der Gerste, des Malzes, der Würze und des Bieres (S. 840) wurden zunächst aus kalt bereiteten Gersten-

V		VI		VII		VIII		IX	
	a	k	a	k	a	k	a	k	a
6	1,0625	1,0586	1,0624	1,0612	1,0643	1,0589	1,0628	1,0572	1,0583
	15,69	14,75	15,67	15,40	16,09	14,86	15,76	14,41	14,70
	9,39	9,21	9,90	9,19	9,55	9,19	9,55	8,55	8,86
4	0,0877	0,1005	0,1020	0,0960	0,1000	0,0982	0,1046	0,0770	0,0770
	0,548	0,628	0,640	0,601	0,625	0,614	0,654	0,483	0,483
0	0,0785	0,0828	0,0922	0,0947	0,0944	0,0973	0,0981	0,0913	0,0937
2	0,0954	0,0868	0,1035	0,1404	0,1467	0,1044	0,0954	0,0738	0,1026
	59,86	62,68	63,45	59,70	59,34	61,69	60,88	59,01	60,14
	0,558	0,682	0,656	0,608	0,616	0,664	0,666	0,536	0,526
	3,490	4,262	4,100	3,802	3,850	4,150	4,162	3,350	3,287
	0,501	0,563	0,591	0,615	0,587	0,654	0,622	0,633	0,637
	0,608	0,588	0,660	0,912	0,911	0,702	0,605	0,512	0,697
	0,670	0,595	0,576	0,675	0,685	0,621	0,642	0,690	0,660

und Malzauszügen durch Kochen die coagulirbaren Eiweissstoffe entfernt, im Filtrate wurde der Amidstickstoff mit Natriumnitrit bestimmt; 4 Chevaliergersten und die daraus hergestellten Malze ergaben so:

	Gerste		Malz	
	Amidstickstoff	Gesammtstickstoff	Amidstickstoff	Gesammtstickstoff
I . .	0,3712	1,659	0,7614	1,613
II . .	0,3300	1,443	0,699	1,527
III . .	0,3341	1,646	0,520	1,570
IV . .	0,3466	1,625	0,8376	1,680

Von 3 Malzen A, B und C wurden im Laboratorium Maischen gemacht, die Würzen alsdann ungehopft untersucht, während eine Probe einer jeden Würze erst mit Hopfen gekocht und die bei möglichst gleicher Concentration erhaltene Würze nachher wieder untersucht wurde. In 100 Gewichtstheilen Extract wurde gefunden:

		Gesammtstickstoff	Durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Stickstoffantheil	Amidostickstoff
ungehopfte Würze	A .	0,9263	0,5700	0,4053
	B .	0,7915	0,5458	0,3845
	C .	0,7653	0,5518	0,3967
gehopfte Würze	A .	0,8921	0,7114	0,5943
	B .	0,7576	0,4765	0,2964
	C .	0,7416	0,5106	0,3881

Dieser Versuch zeigt, dass die Menge des Amidstickstoffes in der Würze die Hälfte oder auch weniger als die Hälfte des Gesammtstickstoffes beträgt; dass durch das Kochen mit Hopfen eine Verminderung im Stickstoffgehalte der Extracte eingetreten ist, dass aber das Verhältniss der durch Phosphorwolframsäure fällbaren stickstoffhaltigen Bestandtheile einerseits und der amidartigen Verbindung andererseits ein sehr wechselndes sein kann.

[illegible] gen und Untersuchungen bei Malzdarren [illegible] ausgeführt. Die Versuchsdarre hatte 2 über einander [illegible] worden, von je 30 Quadratm. Grundfläche und waren beide [illegible] ununterbrochen arbeitenden Schlemmer'schen Malz[illegible] versehen. Beim Versuche wurden nach einander 3 Be[illegible] gen von Grünmalz in die Darre hineingewogen und dagegen das [illegible] sich ergebende Darrmalz, sowie die Keime aus der Darre [illegible] herausgewogen. Die Grösse der Lüftung wurde durch 4 in [illegible] Horizontalquerschnitt des Dunstkamins entsprechend vertheilte selbstthätig registrirende Anemometer gemessen, dessen Formeln direkt nach dem Versuch neu bestimmt wurden. Jede Beschickung betrug 1700 Kilogrm. Grünmalz frisch von der Malztenne. Dürrmalz und Keime wogen hiervon 1000 Kilogrm.; somit betrug der Wasserverlust durch Darren 700 Kilogrm. Die Darrzeit für jede Beschickung betrug 7 Stunden. Die Temperaturen wurden gemessen in der Sau und in der Unterdarre 0,25 Meter unter den Horden, in der Oberdarre etwa 1 Meter über dem Malz. Die Temperaturen in der Sau und in der Unterdarre geben somit die Temperatur der Luft an, mit welcher die direkt auf den Horden liegenden Malzkörner in Berührung kommen, d. h. die Maximaltemperatur, welcher das auf den Horden ausgebreitete Malz ausgesetzt ist. Die Temperatur in der Oberdarre gibt die Temperatur der abziehenden Luft. Bei Beginn des Darrens betrug die Temperatur 62° in der Sau, 55° in der Unterdarre, 31° in der Oberdarre; diese Temperaturen wurden während 5 Stunden langsam und allmählich gesteigert bis auf 80° in der Sau, 66° in der Unterdarre, 55° in der Oberdarre. Nach Ablauf dieser 5 Stunden fühlte sich das Malz auf der oberen Horde trocken an und wurde nun die Temperatur rasch gesteigert bis auf 100° in der Sau, 84° in der Unterdarre, 69° in der Oberdarre, welche Temperatur erhalten wurde, bis die Darre fertig war. Während der ersten 5 Stunden wurden im ganzen 40 000 Kubikm. Luft durch die Darre geführt und zwar in der ersten Stunde 7000 Kubikm., welche Luftmenge sich mit der steigenden Temperatur bis auf 9000 Kubikm. in der fünften Stunde steigerte. Nachdem nun die Lufteinströmungsöffnungen theilweise geschlossen waren, wurden bei rasch gesteigerter Temperatur während des 2 Stunden dauernden Abdarrens noch 2000 Kubikm. Luft, somit stündlich 10 000 Kubikm. durch die Darre geführt. Während der ersten 5 Stunden wurden dem auf der oberen Horde liegenden Malz 480 Kilogrm. Wasser entzogen, somit etwa 69 Proc. des gesammten Wasserverlustes, oder für 1 Kubikm. durchgeführte Luft 12 Grm. Wasser. Der Feuchtigkeitsgrad der Luft betrug hierbei in der Oberdarre gemessen im Anfang 66 Proc. und fiel durch 5 Stunden allmählich auf 20 Proc. Weitere 120 Kilogrm. oder etwa 17 Proc. des Wasserverlustes wurden dem Malz auf der Oberdarre während der letzten 2 Stunden der Darrzeit entzogen, oder für 1 Kubikm. Luft 6 Grm. Wasser, und sank die

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 172.

V		VI		VII		VIII		IX	
k	a	k	a	k	a	k	a	k	a
596	1,0625	1,0586	1,0624	1,0612	1,0643	1,0589	1,0628	1,0572	1,0583
4	15,69	14,75	15,67	15,40	16,09	14,86	15,76	14,41	14,70
9	9,39	9,21	9,90	9,19	9,55	9,19	9,55	8,55	8,86
874	0,0877	0,1005	0,1020	0,0960	0,1000	0,0982	0,1046	0,0770	0,0770
46	0,548	0,628	0,640	0,601	0,625	0,614	0,654	0,483	0,483
790	0,0785	0,0828	0,0922	0,0947	0,0944	0,0973	0,0981	0,0913	0,0937
582	0,0954	0,0868	0,1035	0,1404	0,1467	0,1044	0,0954	0,0738	0,1026
1	59,86	62,68	63,45	59,70	59,34	61,69	60,88	59,01	60,14
82	0,558	0,682	0,656	0,608	0,616	0,664	0,666	0,536	0,526
540	3,490	4,262	4,100	3,802	3,850	4,150	4,162	3,350	3,287
526	0,501	0,563	0,591	0,615	0,587	0,654	0,622	0,633	0,637
587	0,608	0,588	0,660	0,912	0,911	0,702	0,605	0,512	0,697
831	0,670	0,595	0,576	0,675	0,685	0,621	0,642	0,690	0,660

und Malzauszügen durch Kochen die coagulirbaren Eiweissstoffe entfernt, im Filtrate wurde der Amidstickstoff mit Natriumnitrit bestimmt; 4 Chevaliergersten und die daraus hergestellten Malze ergaben so:

	Gerste		Malz	
	Amidstickstoff	Gesammtstickstoff	Amidstickstoff	Gesammtstickstoff
I . .	0,3712	1,659	0,7614	1,613
II . .	0,3300	1,443	0,699	1,527
III . .	0,3341	1,646	0,520	1,570
IV . .	0,3466	1,625	0,8376	1,680

Von 3 Malzen A, B und C wurden im Laboratorium Maischen gemacht, die Würzen alsdann ungehopft untersucht, während eine Probe einer jeden Würze erst mit Hopfen gekocht und die bei möglichst gleicher Concentration erhaltene Würze nachher wieder untersucht wurde. In 100 Gewichtstheilen Extract wurde gefunden:

		Gesammt-stickstoff	Durch Phosphorwolframsäure nicht fällbarer Stickstoffantheil	Amido-stickstoff
ungehopfte Würze	A .	0,9263	0,5700	0,4053
	B .	0,7915	0,5458	0,3845
	C .	0,7653	0,5518	0,3967
gehopfte Würze	A .	0,8921	0,7114	0,5943
	B .	0,7576	0,4765	0,2964
	C .	0,7416	0,5106	0,3881

Dieser Versuch zeigt, dass die Menge des Amidstickstoffes in der Würze die Hälfte oder auch weniger als die Hälfte des Gesammtstickstoffes beträgt; dass durch das Kochen mit Hopfen eine Verminderung im Stickstoffgehalte der Extracte eingetreten ist, dass aber das Verhältniss der durch Phosphorwolframsäure fällbaren stickstoffhaltigen Bestandtheile einerseits und der amidartigen Verbindung andererseits ein sehr wechselndes sein kann.

3 Proc. Die specifische Wärme der Malztrockensubstanz (0,42) ist um mehr als die Hälfte kleiner wie die des Wassers; zu einer ergiebigen Temperatursteigerung im Malze gehört daher um so mehr Wärme, je feuchter das Malz ist. Sprunghafte Erhöhungen der Malztemperatur durch zu starkes Heizen können daher desto leichter eintreten, je trockener das Malz geworden ist. Dadurch erklärt sich die sorgfältige Beobachtung der Lufttemperatur im unteren Hordenraume. Ein zu schwaches Heizen in den ersten Stunden trocknet das Malz zu langsam aus, ein Fehler, der durch scharfes Heizen in den späteren Stunden nicht mehr gut zu machen ist; das Malz kommt mit einem höheren Wassergehalte nach der unteren Horde. Allerdings lässt sich durch geschickte Luftregulirung etwas nachhelfen. Eine empfindliche Verzögerung in der Wasserabgabe und daher auch in der Temperatursteigerung des Malzes wird durch die anfänglich theilweise Condensation des aus den unteren Malzschichten aufsteigenden Wasserdunstes in den oberen kälteren Schichten verursacht, ein Uebelstand, welcher nur durch öfteres Wenden des Malzes gemildert werden kann. Bei ein und derselben Temperaturdifferenz zwischen Darrluftsäule und äusserer atmosphärischer Luft strömt minutlich desto mehr Luft durch die Züge nach dem Darrraume, je weiter der Querschnitt der Züge ist. Vermehrte Luftzufuhr bei gleichzeitiger Einhaltung der richtigen Temperatur bietet aber den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass die Wasserabgabe aus dem Malze beschleunigt und verhältnissmässig rascher jener Grad der Trockenheit in ihm erreicht wird, bei welchem eine nachtheilige Veränderung des Mehlkörpers in den höheren Temperaturen während der späteren Stunden der Darrzeit nicht mehr zu befürchten ist. Am gefährlichsten für das Malz der oberen Horde ist es, wenn der Heizer nach Ablauf der ersten 2 Stunden die Temperatur durch vemehrtes Heizen und gleichzeitiger Luftzugverringerung steigen lässt, da es leicht geschehen kann, dass das Malz noch viel zu feucht in Temperaturen von 50° und darüber kommt und nachtheilig verändert wird. Temperatursteigerung ohne genügenden Luftwechsel ist beim Darrprocesse ganz und gar zu vermeiden. Nachfolgende Zahlen lassen die Abhängigkeit der Wasserabgabe von der Luftzufuhr deutlich erkennen:

	Stündliche Luftmenge Kubikmeter	Stündliche Wasser-abgabe	Wassergehalt des Malzes	Temperatur des Malzes (obere Horde)
1. Stunde	8910,7 am 11. Sept. [1])	163,331 Kilogr.	37,3 Proc.	33,8°
	9115,7 am 2. Nov. .	146,284	34,7	24,8
	4752,6 am 3. Nov. .	77,419	38,0	22,3
2. Stunde	9299,7	151,648	29,9	39,4
	9026,6	150,315	28,8	39,4
	4620,0	95,792	34,6	27,8

1) Am 11. September waren 1600 Kilogrm. Grünmalz mit 43,7 Proc. Wasser und 18,7° Anfangstemperatur aufgetragen worden, am 2. November 1920 Kilogrm. mit 39,8 Proc. Wasser, 19° und am 3. November auch 1920 Kilogrm. mit 40,5 Proc. Wasser und 15,6° Anfangstemperatur. Die äussere Atmosphäre zeigte für diese Zeit die mittleren Temperaturen von 21,5, 8,8 und 5,0°.

	Stündliche Luftmenge Kubikmeter	Stündliche Wasser-abgabe	Wassergehalt des Malzes	Temperatur des Malzes (obere Horde)
3. Stunde	2742,0 [1]	54,420	26,8	47,3°
	4895,0	82,251	25,0	45,4
	909,8	20,012	33,9	31,4
4. Stunde	4744,1	83,085	21,5	54,7
	8846,8	145,178	17,2	54,2
	7866,4	178,251	26,7	37,5
5. Stunde	4606,3	71,292	16,3	59,4
	5698,2	68,918	12,9	61,3
	6025,2	132,309	19,9	52,5
6. Stunde	4605,2	50,142	12,2	66,3
	10358,8	94,785	6,2	74,8
	5014,4	82,217	15,0	63,7
7. Stunde	10697,8	70,833	5,7	78,3
	9022,3	25,726	4,2	81,6
	10252,9	87,256	9,1	77,0

Die Beobachtung wurde noch 10 Minuten länger fortgesetzt und bezüglich der Endtemperaturen und Wassergehalte der Malze auf der oberen und unteren Horde sind folgende Zahlwerthe erhalten:

		Temperatur des Malzes beim Hinunterstossen	Wassergehalt des Malzes
Obere Horde	11. September	86,3°	4,9 Proc.
	2. November	85,1	4,0
	3. November	84,5	8,7

		Temperatur des Malzes beim Abräumen	Wassergehalt des Malzes
Untere Horde	11. September	97,5°	2,7 Proc.
	2. November	96,8	2,4
	3. November	87,6	3,6

Die Menge der stündlich einströmenden Luft übt somit einen hervorragenden Einfluss auf die Wasserabgabe des Malzes aus. Die abgehende Wassermenge am 2. November ist bei sonst ziemlich ähnlichen Umständen in der ersten Stunde fast doppelt so gross als am darauf folgenden Tage; es konnte aber auch fast die doppelte Luftmenge durch die Züge eintreten. Noch auffälliger ist der Einfluss des Luftwechsels auf die Wasserabgabe bei der Zugsverringerung in der 3. Stunde. Während die Klappenführung am 11. September und 2. November gut war, ist sie am letzten Versuchstage eine zweifellos unzweckmässige gewesen. Der Heizer hat an diesem etwas kälteren Tag die Klappe des kalten Zuges gleich bei Beginn der Darrzeit nahezu ganz geschlossen, während an den beiden anderen Tagen diese Klappenstellung erst nach Ablauf von 2 Stunden eintrat. Während am 2. November in der 1. Stunde 19,6 Proc. des Gesammtwassers aus dem Malz abdunstete, in der 2. Stunde 25,1 Proc.,

1) Der Heizer hat bei Beginn der 3. Stunde den kalten Zug zum Theile geschlossen; am 3. November ist die Zugsverminderung am auffälligsten.

verlor das Malz am 3. November nur 10,0 und 13,7 Proc. des vorhandenen Wassers. Bei so verzögerter Wasserabgabe konnte die Temperatur im Malze nicht in demselben Maasse ansteigen; sie bleibt während der Darrzeit um 2,5 bis 16,7° hinter der Temperatur des Malzes vom Vortage zurück. Das später verstärkte Heizen konnte den begangenen Fehler nicht mehr ganz corrigiren; das Malz kam mit 8,7 Proc. Wasser gegenüber 4,0 Proc. vom Vortage auf die untere Horde und eine nachtheilige Veränderung des Mehlkörpers war dadurch eher ermöglicht, wenn nicht schon eine solche auf der oberen Horde erfolgt ist, wo die Temperatur des noch verhältnissmässig sehr feuchten Malzes (26,7 Proc. Wasser) in der 5. Stunde um 15° hinaufschnellte. — Ein ganz werthvolles Hilfsmittel zur Beurtheilung des Verlaufes des Trocknungsprocesses wäre ein Hygrometer im oberen Hordenraume. Die einschlägigen Zahlen für die 3 Versuchstage waren:

Zeit	11. September		2. November		3. November	
	Relative Feuchtigkeit der Luft	Wassergehalt des Malzes	Relative Feuchtigkeit der Luft	Wassergehalt des Malzes	Relative Feuchtigkeit der Luft	Wassergehalt des Malzes
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1. Stunde	82,7	37,3	85,8	34,7	87,4	38,0
2. „	72,1	29,9	77,3	28,8	87,8	34,6
3. „	72,2	26,8	68,6	25,0	84,2	33,9
4. „	51,6	21,5	45,6	17,2	68,7	26,7
5. „	34,7	16,3	29,9	12,9	51,4	19,9
6. „	18,2	12,2	12,3	6,2	26,5	15,0
7. „	9,6	5,7	4,8	4,2	10,1	9,1
8. „	5,6	4,9	3,6	4,0	5,2	8,7

Es lässt sich der erwähnte Zusammenhang zwischen dem Verlaufe der Wasserabgabe des Malzes und dem Absinken der relativen Feuchtigkeit der vom Malze abziehenden Luft nicht verkennen. Am 3. November verlief der Trocknungsprocess abnorm; wir finden für diesen Tag um die 5. Stunde eine so hohe Zahl der relativen Luftfeuchtigkeit (51,4 Proc.), dass sie im Gegensatze zu den correspondirenden Zahlen (34,7 und 29,9 Proc.) sofort darauf aufmerksam macht, die Führung des ganzen Processes sei fehlerhaft. Uebrigens zeigt sich dies schon in den ersten Stunden der Darrzeit, wenn man ein so überaus langsames Absinken der relativen Feuchtigkeit nachzuweisen in der Lage ist.

Verfasser macht schliesslich folgende Vorschläge zur Erhöhung der Sicherheit in der Führung des Darrprocesses und zur Erzielung einer andauernd gleichen Malzqualität zusammen. Es empfiehlt sich bei der Cylinderdarre: 1) Eine Erweiterung der Zugquerschnitte, um bei vermehrter Luftzufuhr ein rascheres Trocknen des Malzes gleich beim Beginn der Darrzeit, also noch bei ganz niedrigen Temperaturen zu erzielen,

damit eine Ueberhitzung feuchten Malzes verhütet werde. — 2) Ein nicht zu frühes Zuziehen der Klappe am kalten Zuge; derselbe soll unter allen Umständen wenigstens 3 Stunden ganz offen sein. — 3) Zweimaliges Wenden des Malzes auf der oberen Horde innerhalb jeder der ersten 3 Stunden, um die Austrocknung zu beschleunigen. — 4) Die Beobachtung der Lufttemperaturen im Freien, in der Wärmekammer und in den Hordenräumen, um mehr Sicherheit in der Einhaltung des zuträglichen Ganges der Temperatur zu erzielen. — 5) Die Beobachtung der Temperaturen beider Malzschichten durch Einführung des Thermometers an mehreren Stellen der Schichten, wobei die Berührung des Thermometers mit der Horde vermieden werden muss.

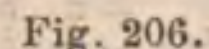
K. Lintner gibt Beiträge zur Kenntniss des Darrprocesses. Bezügliche Versuche mit Gerste aus der Umgebung von Weihenstephan ergaben folgende Resultate: (siehe Tabelle Seite 852).

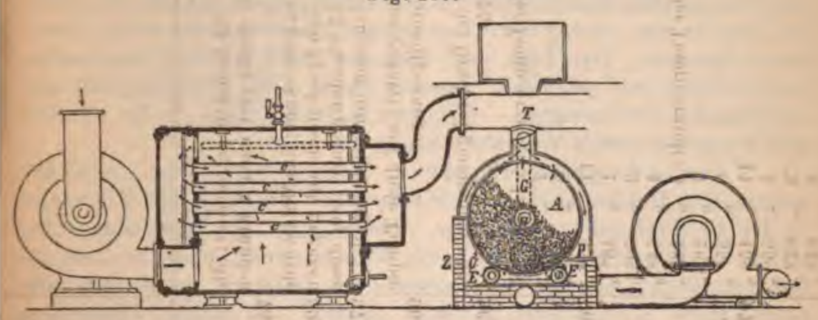
Nach dem Vergleich der Resultate in der Praxis beim Versieden von untersuchten Malzen mit den Untersuchungsresultaten der im Laboratorium ausgeführten Maischproben hat sich die Regel ergeben, dass die besten Decoctionsbiere aus Malzen hervorgingen, deren Maltosegehalt einem Verhältniss des Zuckers zum Nichtzucker im Extracte (Mt. : NMt.) von 1 : 0,45 bis 0,54 entspricht; oder wird dieses Verhältniss nach der früheren gebräuchlichen Dextroserechnung ausgedrückt, d. h. wenn bei der Zuckerbestimmung aus dem reduzierten Kupfer die demselben äquivalente Menge Dextrose oder Traubenzucker gerechnet wird, einem Verhältniss von Dextrose zur Nichtdextrose im Extract (D. : ND.) = 1,18 bis 1,30 gleichkommt. Nun zeigen aber nicht nur die Versuchsmalze nach umstehender Tabelle eine grössere Menge Nichtzucker im Extract als gewünscht wird, sondern auch die Malze, welche aus der Staatsbrauerei genommen wurden, ohne dass jedoch bei der Verwendung des Malzes im grossen im geringsten eine unnormale Erscheinung auftrat; die erhaltenen Biere waren im Gegentheil vortrefflich und sehr haltbar; freilich wird der Maischprozess deswegen besonders aufmerksam geführt und die günstigste Verzuckerungstemperatur von 60° sehr berücksichtigt. Malze aus leichter Gerste zeigen in ihrem Extracte gewöhnlich mehr Nichtzucker als Malze aus schwerer Gerste bei gleichem Darrverfahren, erstere geben aber dennoch ein verhältnissmässig vollmundigeres Bier als letztere.

Der Apparat zur mechanischen Malzbereitung von C. Golay in Paris (D. R. P. Nr. 17953) besteht aus dem von Siebblechen hergestellten Cylinder *A* (Fig. 206 S. 853), der sich in einem von der äusseren Luft abgeschlossenen Raum dreht, welcher durch die Wände *P* getheilt ist. Die zum Mälzen oder Darren erforderliche Luft wird durch die Rohre *T G H* in den Cylinder eingetrieben. Das Rohr *T* erhält die Luft aus einem Behälter, in welchem eine Anzahl aus gebranntem porösen Thon gefertigter Rohre *C* angebr[illegible] die von einem Giessapparat benetzt werden. Die Kühlung [illegible] lgt dadurch, dass sie zuerst über die Rohre [illegible] ieben wird. —

	Trockensu	Wasserge	Extract 100 Grm. trockenen	Extract 100 Grm. nen Mal	Dextro	Maltos	Dextrose Nichtdext	Maltose Nichtmalt	Bemerkungen
Malz bei 35° (28° R.) 12 Stunden getrocknet; die Temperatur von 35° wurde erst nach 2 Stunden erreicht	75,537	24,463	55,670	73,7	30,9	46,35	1 : 1,38	1 : 0,59	Schnelle Auflösung, schöner und rascher Bruch; blanke Würze v. ganz lichter Farbe.
Malz bei 35° 12 Stunden getrocknet; das Malz wurde bei dieser Temp. in den Trockenschrank gegeben	89,079	10,921	65,740	73,8	30,00	45,0	1 : 1,46	1 : 0,622	Ebenso.
Malz bei 75° (60° R.) 12 Stunden gedarrt; auf diese Temperatur wurde langsam hinaufgegangen . .	97,226	2,774	70,562	72,575	29,0	43,50	1 : 1,5	1 : 0,668	Ebenso. Farbe der Würze hellgelb.
Malz bei 75° 12 Stunden gedarrt; auf diese Temperatur wurde rasch hinaufgegangen	96,4	3,6	67,42	70,0	25,83	38,745	1 : 1,7	1 : 0,807	Weniger schöner Bruch; Farbe der Würze dunkelgoldgelb.
Das gleiche Malz von der Brauerei genommen nach dem Abdarren bei 75°	96,869	3,131	66,296	68,336	27,253	40,879	1 : 1,5	1 : 0,668	Schöner Bruch der Maische, blanke Würze von goldgelber Farbe.
Darrmalz bei folgender Temp. erzielt: 5 Uhr 18° R. 7 „ 25° „ 9 „ 28° „ 11 „ 35° „ 1 „ 48° „ 3 „ 60° „ 4 „ 64° „	96,27	3,73	67,194	69,797	29,085	43,628	1 : 1,4	1 : 0,6	Schöner und rascher Bruch, blanke Würze von dunkelgoldgelber Farbe.
Darrmalz bei folgender Temp. erzielt: 5 „ 18° „ 7 „ 28° „ 9 „ 35° „ 11 „ 45° „ 1 „ 55° „ 3 „ 62° „ 4 „ 64° „	97,364	2,636	66,334	68,134	27,115	40,673	1 : 1,5	1 : 0,675	Würze goldgelb.

W. Andrew in Cincinnati (*Amer. P. Nr. 259 993), — Reynolds in Chicago (*D. R. P. Nr. 17 932) und J. Pouvrez-Bourgeois in Lille (*D. R. P. Nr. 18 159) empfehlen ebenfalls Lüftungsvorrichtungen für Keimapparate. — Aus einer Mittheilung über pneumatische Mälzerei[1]) geht hervor, dass schon 1853 Lacambre in grossen rotirenden Cylindern unter Benützung des künstlich hergestellten Luft-


Fig. 206.



zuges das Keimen versuchte. Galland (J. 1881. 771), Saladin und verschiedene andere Constructeure haben sich mit der Vervollkommnung dieses Systemes befasst.

Eine Darranlage für Malz, Getreide u. dgl. construirte E. Witschel in Breslau (*D. R. P. Nr. 17 977). — H. King[2]) beschreibt einen Hitzeregulator für Malzdarren. — Malzputz- und Zerkleinerungsapparate wurden von E. L. B. v. d. Broucque in Reims (*D. R. P. Nr. 16 463), — V. Waindzock in Breslau (*D. R. P. Nr. 16 083) und Beck in Darmstadt (*D. R. P. Nr. 16 678) beschrieben.

E. Thausing[3]) erörtert eingehend die Malzbereitung.

Schwedischer Hopfen. Nach Braungart[4]) bildet die Gegend von Stockholm die Grenze des rentablen Hopfenbaues, wenn auch derselbe dort weit schwieriger ist als in südlicher gelegenen Ländern. Es dürfte sich hier namentlich empfehlen, gewöhnliche Schenkbierhopfen zu bauen, während feinere Lagerbierhopfen vorläufig wenig Aussicht haben. — Derselbe bespricht die Beurtheilung des Hopfens als Braumaterial[5]).

Verpacken von Hopfen. Der von H. Schramm in Hersbruck bei Nürnberg (*D. R. P. Nr. 19 731) verwendete eiserne Press-

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 374 und 565.
2) Engineering 34 S. *427.
3) E. Thausing: Theorie und Praxis der Malzbereitung und Bierfabrikation (Gebhardt's Verlag, Leipzig), 2. Aufl.
4) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 28
5) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 18

mantel ist rund und kann hinten geöffnet werden. Der am äusseren Umfange mit Nuth versehene Holzdeckel wird auf das Pressfundament gelegt, der Pressmantel geschlossen und der Hopfen hineingepresst. Dann wird der obere Holzdeckel aufgelegt und nochmals gepresst, indem der Pressstempel mit Druck auf dem Holzdeckel stehen bleibt. Nun wird der Pressmantel geöffnet und der oben und unten offene Hopfensack, welcher vorher über den Pressstempel gestülpt worden war, über den fertigen, nackten, in Cylinderform gepressten Hopfen gezogen und zwar so, dass er den oberen sowie den unteren Holzdeckel um einige Centimeter überragt. Das Tuch wird dann mit Draht auf die Holzscheiben so angezogen und gebunden, dass der Draht in die Nuth eingreift und das Tuch fest hineinzwängt. — O. Lenz in Berlin (*D. R. P. Nr. 18168) will Hopfen mittels Waschen reinigen.

Verwendung des Hopfens. Nach A. Schwarz[1]) wird der ausgekochte Hopfen niemals im Stande sein, die Stelle der Klärspäne in der Bierbrauerei einzunehmen. Besser wäre die Verwendung desselben als Auflockerungsmittel in der Maische; doch müsste er dann sofort nach Beendigung des Brauprocesses von den durch das Kochen ausgeschiedenen Eiweissstoffen gereinigt werden. In einigen Brauereien wird jedoch, namentlich dort, wo viel Rohfrucht verbraut wird, der rohe Hopfen mit zum Maischen verwendet, leistet hierbei als Auflockerungsmittel ganz vortreffliche Dienste, beschleunigt den Abläuterungsprocess, das Brechen der Würze im Kessel und vermehrt in beträchtlicher Weise das Volumen der Treber. Wird aber roher Hopfen mit dem Malze, oder in einer besonderen Bütte mit der Rohfrucht eingemaischt, oder erst der Dickmaische zugesetzt, so tritt eine Verminderung der Malzausbeute von 5 bis 8 Proc. ein, weil durch den Hopfenzusatz vor Beendigung der Zuckerbildung die Wirksamkeit der Diastase gehemmt wird. Gibt man den Hopfen aber erst nach Erreichung der gewünschten Abmaischtemperatur hinzu, so erhält man eine höhere als die gewöhnliche Ausbeute. Hierbei fällt die Lockerung der Treberschichten ins Gewicht und gereicht der vollständigen Aussüssung zum Vortheil. Siedet man auf Dick- oder Lautermaische, so darf man den Hopfen auch bei diesem Verfahren erst dann mitmaischen, wenn jene Dick- oder Lautermaische, mit welcher man die Endmaischtemperatur erreichen will, in die Maischbütte eingetragen oder gepumpt wird. Um den rohen Hopfen zur Aromatisirung des Lagerbieres zu verwenden, hatte Schwarz vorgeschlagen, eine geringe Menge Hopfen, in weitmaschige Säckchen gestopft, dem Biere auf dem Lager- oder Ruhfasse, oder der Ruhebütte zuzugeben. Der Erfolg hat dem beabsichtigten Zwecke vollkommen entsprochen, nur dort, wo diese Säckchen zu viel Hopfen enthielten oder zu lange in dem mit Bier gefüllten Gefässe verblieben, macht sich ein rauh bitterer Geschmack bemerkbar. Sehr empfehlenswerth soll das Zusetzen von fein geriebenem Hopfen in die grossen Ruhebütten sein;

1) Der praktische Bierbrauer 1882 S. 506.

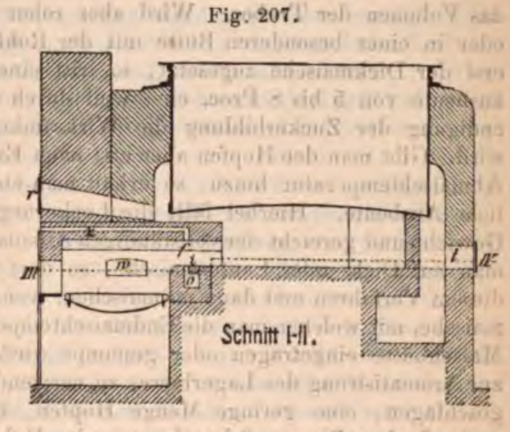
der auf die Oberfläche des Bieres gleichmässig vertheilte Hopfen soll zur Aromatisirung des Bieres beitragen und ein gutes Schutzmittel gegen Schimmelbildung sein.

Brauereiwasser. — Analysen hat Th. Langer[1]) ausgeführt. — Das zur Erzeugung des Pilsener Bieres verwendete Quellwasser des bürgerlichen Brauhauses zu Pilsen enthält nach F. Stolba[2]) im Liter:

Magnesiumcarbonat	48,89 Milligrm.
Calciumcarbonat	56,67
Eisencarbonat	1,67
Calciumsulfat	23,53
Kaliumsulfat	8,17
Natriumsulfat	6,25
Chlornatrium	12,55
Calciumnitrat	1,29
Calciumphosphat	1,55
Kieselsäure	15,60
Organische Substanz	6,43
	182,60 Milligrm.

Braupfanneneinmauerung. C. Schäfer in Cörne bei Dortmund (D. R. P. Nr. 17831) will eine gewöhnliche Vorfeuerung durch Anbringung von Luftzügen zu einer Gasfeuerung umwandeln. Die Luftkanäle im Gewölbe *z* (Fig. 207 u. 208) münden in einem Schlitz *f* über der Feuerbrücke; ferner ist zu beiden Seiten der Feuerung je ein mit Schieber versehener Luftkanal *a* angebracht, welcher längs der Seitenwand des Feuers und in der Feuerzunge *b* nach hinten und wieder nach vorn bis zur Feuerbrücke zurückgeht, um in den Kanal *o* zu münden, aus dessen Oeffnungen *i* die erwärmte Luft austritt. Die Feuergase werden durch den kreisrunden Zug *k* gleichmässig unter dem Pfannenboden vertheilt und ziehen durch die Oeffnungen *l* um die Pfanne herum durch den mit Schieber *p* versehenen Abzugskanal zum Schornstein *S*. In dem Zuge um die Pfannen sind zu beiden Seiten der Einmauerung je zwei Schieber *x* angebracht, um bei geringer Füllung der Pfanne durch einen Schieber den Oberzug schliessen, den Unterzug aber öffnen, bei gefüllter Pfanne beide ent-

Fig. 207.

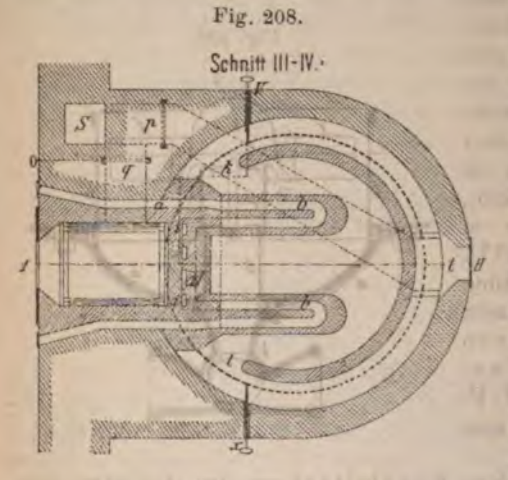


1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 140.

2) Listy Chem. 6 S. 136.

sprechend stellen zu können. Sobald nun beim Füllen der Pfanne der Boden bedeckt ist, wird Feuer im Herde gemacht. Die Luftzüge, erst wenig geöffnet, werden, sobald die ganze Einmauerung gut durchwärmt ist, so weit aufgemacht, dass genügend Luft über der Feuerbrücke einströmen kann, um die Feuergase vollständig zu verbrennen. Ist das Feuer gut in Brand, so wird die Kohle reichlich aufgegeben, um ein öfteres Oeffnen der Feuerthür zu verhindern. Um jedoch, ohne die Feuerthür zu öffnen, den Herd von Zeit zu Zeit mit der Schürstange bearbeiten zu können, ist am unteren Ende der Feuerthür ein Loch *e* mit Schieber angebracht. Beim Entleeren der Pfanne wird der Schieber

Fig. 208.



p geschlossen, Schieber *q* im Verbindungskanal *w* zwischen Feuerung und Schornstein und Thür *t* geöffnet, so dass kalte Luft durch die Züge um die Pfanne und unter dem Boden dem Ofenraum zuströmt, während die Feuergase direkt durch Kanal *w* zum Schornstein ziehen. Damit ferner der Pfannenboden nicht durch das heisse Gewölbe leidet, öffnet man auch die Thür *r* theilweise. — E. Riegelmann in Neu-Otting (*D. R. P. Nr. 16 448) construirte eine Vorrichtung zur Verhütung von Unglücksfällen bei Arbeiten am Siedekessel.

Das Kochen der Bierwürze im Vacuum ist nach A. Kreussler[1]) so wenig empfehlenswerth, dass es sich niemals in den Brauereien einbürgern wird.

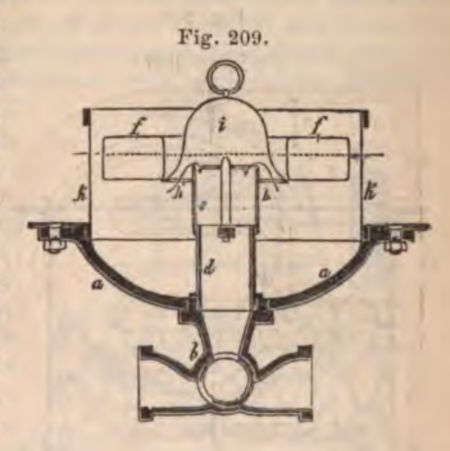
An den Seitenflächen von einfachen Stäben oder Kühltaschen eines Rührwerkes für Vormaischbottiche wird nach G. M. Richter (D. R. P. Nr. 16 464) eine beliebige Anzahl schräg stehender Rippen angebracht, welche, an dem rotirenden Querbalken befestigt, sich bei der Drehung desselben schraubenartig in die Maische einarbeiten und dadurch eine innige Verbindung der Maische mit dem Malze herbeiführen. — J. Ph. Lipps in Dresden (*D. R. P. Nr. 18 342) beschreibt eine Maisch- und Aufhackmaschine.

Derselbe (D. R. P. Nr. 17 947) construirte ein selbstthätiges Ablassventil für Kühlschiffe (Fig. 209). Unter einer Oeffnung in der Bodenfläche des Kühlschiffes ist der schüsselförmige Theil *a* mit

1) Amerikan. Bierbrauer 1882 S. 254.

dem Dreiweghahn *b* angebracht. In der Eingangsöffnung von *b* ist die Hülse *d* eingeschraubt, auf deren Aussenseite der Ventiltheil *e* auf- und niedergeschoben werden kann. Mit *e* ist der Schwimmer *f* mit Glocke *i* fest verbunden. Das Bier tritt durch die Löcher *h* in den freien Raum zwischen *f* und *e* und fliesst durch *e* ab, wobei der Schwimmer mit dem Ventiltheil *e* sich entsprechend dem Ausfluss des Bieres senkt. — Entsprechende Vorrichtungen wurden ferner angegeben von A. Rack in Wien (*D. R. P. Nr. 17 625), und W. Stavenhagen in Halle (*D. R. P. Nr. 19 277). — Steinecker in Freising (*D. R. P. Nr. 17 938) macht Vorschläge zum Abläutern von Bierwürzen, — Farquhar in London (*D. R. P. Nr. 16 893 und 17 624) zum Filtriren von Bier.

Fig. 209.



Um ohne künstliches Klärmittel ein den Anforderungen des Publikums genügendes Bier herzustellen, ist nach A. H. Bauer[1]) das grösste Gewicht auf die Beschaffung einer guten Gerste bezieh. Malz und Hopfen zu richten. — Nach Versuchen von M. Krandauer[2]) ist der Läuterapparat von A. Steinecker zu empfehlen.

Einrichtungen zum Lüften von Bierwürzen und Maischen mit kalter, durch Baumwolle filtrirter Luft beschreibt G. Uekermann in Herford (D. R. P. Nr. 17 979).

Bei dem Brauverfahren von F. W. Leykauf in Mögelsdorf (D. R. P. Nr. 16 452) erfolgt das Einmaischen mit 50° warmem Wasser. Im Läuterbottich, nach der Verzuckerung und auf der Kühle wird kohlensaurer Kalk zugefügt, die Anstellhefe wird mit Magnesia versetzt.

Berliner Weissbier. F. W. Reichenkron in Charlottenburg (D. R. P. Nr. 19 558) will die im Vacuum condensirte Weissbierwürze in wenig heissem Wasser lösen, mit der passenden Menge kalten Wassers mischen und mit Weissbierhefe versetzen. Dem Produkt setzt man eine kleine Menge in kochendem Wasser gelöster Würze zu, die mit einem Drittel der aus der ersten Operation gewonnenen frischen Hefe in Gährung versetzt ist.

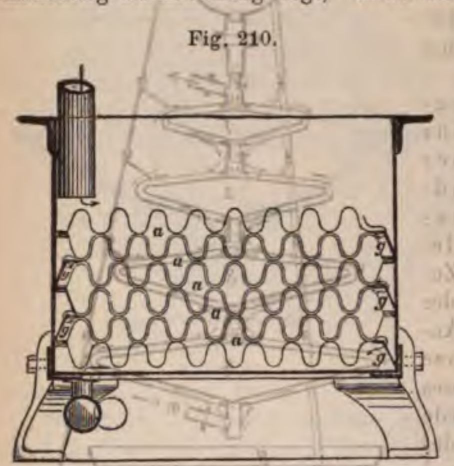
K. Lintner[3]) beschreibt die Brauerei der Gebr. Lederer

1) Amerikan. Bierbrauer 1882 S. 29.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 17.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 265.

in Nürnberg, — Llewellins[1]) englische Brauereiapparate, speciell einen Maischapparat.

Kühler. D. W. Davis in Detroit (Amerik. P. Nr. 256 550) lässt die zu kühlende Würze auf Röhren tropfen, welche von kalter Salzlösung durchflossen werden. — Bei dem Kühlapparat von A. Dietsche in Waldshut (D. R. P. Nr. 18 140) werden 2 wellenförmig gebogene Kupferplatten so aufeinander gelegt, dass, wie Fig. 210 zeigt, Erhöhung auf Erhöhung liegt, worauf dieselben an der Berührungsstelle verlöthet werden, so dass hierdurch gleichzeitig eine ganze Reihe parallel laufender Röhren entsteht. Diese Röhren liegen nun derart übereinander, dass zwischen je zweien der einzelnen zusammenhängenden Rohrreihen, bezieh. Einlagen eine schmale Spalte entsteht, die durch mehrere querüber laufende Erhöhungen in verschiedene Durchlassöffnungen für die zu kühlende Flüssigkeit zerfällt. Indem diese Röhreneinlagen bald auf der einen, bald auf der andern der beiden Breitseiten des Kastens dicht anliegen, entsteht für den Durchlass der zu kühlenden Flüssigkeit ein breiter, flacher Kanal, welcher je nach Erforderniss durch eingelegte Filtersiebe g unterbrochen ist, und welcher durch die Erhöhungen bezieh. Wülste in vier gleich grosse Kanäle getheilt ist, die in ein gemeinschaftliches Abflussrohr einmünden. Zur Circulation des Kühlwassers dienen durch Zwischenwände in Abtheilungen getheilte Gehäuse; jede Abtheilung umfasst zwei Kühlrohre. Die Kühlung erfolgt nach dem Gegenstromprinzip, indem das Kühlwasser den Apparat von unten nach oben, die zu kühlende Flüssigkeit von oben nach unten durchströmt (vgl. J. 1881. 785).

Fig. 210.



W. Malmwieck in Ravensburg (*D. R. P. Nr. 17 922) lässt die Würze in durch Wasser gekühlten Röhren aufsteigen und dann an einem Leinwandcylinder herunterfliessen, wobei sie durch einen entgegenkommenden Luftstrom gekühlt wird.

Der Kühlapparat von C. H. Walb in Alzey (D. R. P. Nr. 18 070) besteht aus den nach unten an Grösse zunehmenden, doppelwandigen Behältern 1 bis 4 (Fig. 211), welche durch Gewindestücke und Streben untereinander und an dem Gestell befestigt sind. Die zu kühlende Flüssigkeit

1) Iron 22 S. 416.

ft aus der Schale *n* durch den Hahn über den Vertheilungsstutzen *e* des
ten Behälters auf diesen und von dort über die anderen Behälter bis
das Gefäss *g*. Das Kühlwasser tritt durch *m* ein, durchfliesst die
ppelwandungen der Behälter und tritt oben durch *e* aus dem Apparat.
Berieselungskühler wurden fer-
r angegeben von Th. Mär-
sch in Berlin (*D. R. P. Nr.
511), — Ch. Hölzner in
rlsruhe (*D. R. P. Nr. 19 713)
d J. Mayer in Straubing
D. R. P. Nr. 19 897).



Fig. 211.

Versuche der wissen-
haftlichen Station für
auerei in München[1] über
e beim Maisch- und Sud-
ocess in Lösung gehen-
n Extractbestandtheile,
vie über die verschiedene Zu-
nmensetzung des Extractes der
gehopften Vorderwürze, An-
ıwänzwürze, der gehopften Würze
im Zeuggeben und des Bieres
tten den Zweck, die Unterschiede
der Zusammensetzung des
tractes der Vorderwürze und
chwürze festzustellen und die
ränderungen zu ersehen, welche der Würzeextract durch die Gährung
eidet; dann sollte ferner (bei Sud 2) der Einfluss der Dampfkochung
genüber der Feuerkochung (Sud 3) auf die Würzezusammensetzung
rfolgt werden. Der Extractgehalt des Malzes wurde nach der Pro-
rtionalitätsmethode ermittelt, wozu die Maische langsam in etwa $^3/_4$
unden von der gewöhnlichen Temperatur bis 75° erwärmt und letztere
mperatur dann 2 Stunden beibehalten wurde. Die rasch abgekühlte
aische aus 50 Grm. lufttrockenem Malz wurde auf 400 Grm. gebracht,
trirt und das specifische Gewicht des Filtrates bei 17,5° bestimmt.
er Extractgehalt wurde mit Zuhilfenahme der Balling'schen Tabelle
rechnet. Zucker-, Stickstoff- und Aschegehalt ermittelte man nach
n bekannten Methoden.

Sud Nr. 1: Malz aus ungarischer Gerste von Boglar am Platten-
e. 1 Hektoliter wog 70,5 Kilogrm. Gemälzt wurde dieselbe im
vember 1877 nach dem in München üblichen Verfahren. Bei einer
eichdauer von 100 Stunden war die Keimdauer 8 Tage und die
chste Temperatur in den Haufen 20 bis 22°. Die Darrung geschah
f einer Zweihordendarre innerhalb 48 Stunden, d. h. 24 Stunden auf

1) Vergl. Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 18

jeder Horde, mit einer Abdarrtemperatur von 100 bis 109° im Malze. Das Malz war sehr gut aufgelöst, röstig und wog 1 Hektoliter 53,75 Kilogrm. Am 12. Dezember 1877 wurde das Malz nach bayerischer Dickmaischmethode (2 Dickmaischen, 1 Lautermaische) auf einem gewöhnlichen Sudwerke versotten. Der Maischprocess war normal verlaufen, die Abläuterung ging zwar langsam vor sich, doch liefen Vorder- wie Nachwürzen glanzhell ab und war später normale Brechung im Hopfenkessel eingetreten. Zum Anschwänzen wurde in zwei Partien eine dem Volumen der Vorderwürze ungefähr gleiche Menge Wasser von etwa 88° verwendet. Die Würze wurde bei 6° mit einer vollkommen normalen und lebenskräftigen Hefe angestellt und kam nach 30 Stunden an. Die Kräusen waren schön und trocken, die Gährung verlief zwar etwas langsam (14 Tage) aber ohne Störung; die höchste Temperatur der gährenden Würze war 10°. Schöner Hefenbruch wurde nicht erzielt und ging auch die Klärung im Lagerfass in einem Keller von 2,5 bis 4° äusserst langsam vor sich. Der Geschmack des fertigen Bieres war sehr gut, Mousseux und Vollmundigkeit befriedigend. Die Analyse ergab:

	Gerste	Malz
Wassergehalt	14,68 Proc.	6,82 Proc.
Die Trockensubstanz enthält:		
Stickstoff	1,809	1,485
Aschebestandtheile . .	2,69	2,38
mit Phosphorsäure . .	1,010	0,852

Aus Malztrockensubstanz:

Extract	75,68 Proc.
mit Maltose	47,34
mit Stickstoff	0,493
Aschebestandtheilen . . .	1,194

	Vorderwürze	Nachguss (letzter)	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Spec. Gewicht + 17,5° .	1,0672	1,0054	1,0541	1,0289
Concentration, Proc. Balling	16,35	1,35	13,31	7,19 (scheinb. Extractgeh.)
in Proc. der Würze (des Bieres): Maltose . .	11,62	0,898	9,84	3,63
Stickstoff . .	0,0917	0,0129	0,0752	0,0680
Aschebestandtheile . .	0,215	0,045	0,200	0,202
100 Th. Extract enthalten demnach:				
Maltose	71,10	66,55	73,93	43,14
Stickstoff	0,560	1,288	0,565	0,808
Asche	1,33	3,83	1,50	2,40
nähere Aschebestandtheile: Kieselsäure . .	0,1224	0,8385	0,1753	0,2326
Calciumoxyd .	0,0193	0,0669	0,0810	0,0374
Magnesiumoxyd	0,1104	0,1931	0,1078	0,1869
Kali	0,5449	—	0,5406	0,9806
Phosphorsäure .	0,3437	0,8285	0,4314	0,7567
Mt : NMt i. E. = 1 :	0,406	0,503	0,353	1,320

	nach der Haupt-gährung	Bier nach 11 Wochen Lagerzeit von einem Sattelfass	Bier nach 11 Wochen Lagerzeit von einem Bodenfass	nach 25 Wochen Lagerzeit
Spec. Gewicht + 17,5° .	1,0289	1,0215	1,0221	1,0207
Procente: Alkohol . .	2,38	3,26	3,24	3,40
Procente: Extractrest (B)	8,41	6,88	6,92	6,66
im Extract: Zucker (Maltose)	3,63	2,41	2,41	2,19
im Extract: Stickstoff . .	0,068	0,062	0,059	—
wirklicher Vergährungsgrad	37,0	47,6	47,3	49,5

Zu dem 2. und 3. Sude wurde eine Malzmischung verwendet, bestehend aus gleichen Theilen Malz aus ungarischer Gerste und solcher von der Gegend von Regensburg (Bayern). Sud 2 wurde auf einem Sudwerk mit Dampfkochung ausgeführt. Die Kochungen erfolgten in einem cylindrischen Kessel, der als Pfanne dient und in seinem unteren Theile doppelwandig ist. In diesen Hohlraum wird gespannter Dampf eingeleitet:

	Ungarisches Malz	Regensburger Malz
Die Trockensubstanz enthält Procente:		
Stickstoff	1,725	1,712
Asche	1,97	2,33
nähere Aschebestandtheile: Kieselsäure	0,4744	0,6566
Phosphorsäure	0,8743	0,9812
Schwefelsäure	0,0061	0,0405
Kalk	0,0648	0,0734
Magnesia	0,2208	0,2230
Eisenoxyd	0,0157	0,0231
Kali	0,2549	0,3476
Aus 100 Malztrockensubstanz:		
Extract (B)	76,68	75,07
nähere Extractbestandtheile: Stickstoff	0,573	0,425
Aschebestandtheile . .	1,26	1,268
Maltose	46,42	46,41

	Vorder-würze	Nach-guss	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Spec. Gewicht + 17,5° . .	1,0575	1,0084	1,0568	1,0257
Concentration, Proc. Balling	14,07	2,10	13,90	7,88
in Proc. der Würze (des Bieres): Maltose . . .	8,26	1,11	8,29	2,92
Stickstoff . . .	0,0978	0,0018	0,1024	0,0624
Aschebestandtheile . . .	0,217	0,052	0,227	0,214
100 Th. Extract enthalten demnach:				
Maltose	58,95	53,07	59,55	37,12
Stickstoff	0,694	0,861	0,896	0,792
Asche	1,54	2,52	1,63	2,71
nähere Aschebestandtheile: Kieselsäure . . .	0,1481	0,4536	0,1437	0,3176
Eisenoxyd . . .	0,0131	—	0,0044	0,0030
Calciumoxyd . .	0,0440	0,0484	0,0321	0,0306
Magnesiumoxyd .	0,1198	0,1799	0,1571	0,2390
Kali	0,4130	0,6577	0,4478	0,7951
Phosphorsäure . .	0,6844	1,0108	0,7720	1,0989
Schwefelsäure . .	—	0,0585	0,0083	[illegible]247
Mt : NMt i. E. = 1 :	0,696	0,88[illegible]	[illegible],680	[illegible]

Sud Nr. 3 wurde unter sonst gleichen Bedingungen und mit demselben Malze wie vorhergehender auf einem gewöhnlichen Sudwerke mit Feuerkochung ausgeführt:

		Vorderwürze	Nachguss	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Spec. Gewicht + 17,5°		1,0657	1,0087	1,0558	1,0233
Concentration, Proc. Balling		16,00	2,175	13,67	5,82 (scheinb. Extractgeh.)
in Proc. der Würze (des Bieres)	Maltose	10,14	1,48	8,77	2,74
	Stickstoff	0,1142	0,0192	0,0949	0,0786
	Aschebestandtheile	0,244	0,048	0,217	0,207
100 Th. Extract enthalten demnach:					
Maltose		63,37	68,34	64,20	38,01
Stickstoff		0,713	0,881	0,694	1,088
Asche		1,52	2,21	1,59	2,86
nähere Aschebestandtheile	Kieselsäure	0,0960	0,2656	0,1472	0,2580
	Eisenoxyd	—	—	0,0124	0,0332
	Calciumoxyd	0,0205	—	0,0242	0,0612
	Magnesiumoxyd	0,1313	—	0,1312	0,2348
	Kali	0,4805	—	0,5077	0,8694
	Phosphorsäure	0,7056	0,8292	0,6633	1,2670
	Schwefelsäure	0,0292	—	0,0497	0,0643
	Mt : NMt i. E. = 1 :	0,578	0,463	0,557	1,631

Zusammensetzung der Biere in Gewichtsprocenten:

		von Sud Nr. 2		von Sud Nr. 3	
		nach der Hauptgährung	nach 4 Monaten Lagerzeit	nach der Hauptgährung	nach 4 Monaten Lagerzeit
Spec. Gewicht + 17,5°		1,0257	1,0179	1,0233	1,0168
Alkohol		3,11	4,14	3,41	4,08
Extractrest (B)		7,88	6,27	7,22	6,10
nähere Extractbestandtheile	Maltose	2,92	1,59	2,74	1,66
	Stickstoff	0,0624	0,0640	0,0786	0,0784
	Asche	0,214	0,212	0,207	0,195
wirklicher Vergährungsgrad		43,0	54,8	47,4	53,3

Das zu Sud Nr. 4 verwendete Malz stammte aus Regensburger Gerste, wovon 1 Hektoliter 68 Kilogrm. wog. Dieselbe wurden im März 1878 vermälzt. Weichdauer 100 Stunden; Keimdauer 9 Tage; Maximaltemperatur des Haufens + 20°; Darre wie unter Sud Nr. 1 ausgeführt. 1 Hektoliter Malz wog 51 Kilogrm. Im April 1878 wurde mit diesem Malze ein Sud auf demselben Sudwerke wie Nr. 1 gemacht und möglichst die gleichen Bedingungen eingehalten. Angestellt wurde die Würze bei 5° und stieg die Gährung auf 11°. Bei normalem Gährungsverlauf war das Bier nach 11 Tagen schön und flockig. Die Klärung ging normal vor sich. Von diesem Sude wurden nur die Anstellwürze und das Bier nach der Hauptgährung sowie nach 9 Wochen Lagerzeit untersucht:

	Gerste	Malz
Wassergehalt	12,91 Proc.	11,89 Proc.
Die Trockensubstanz enthält in Procenten:		
Stickstoff	1,837	1,950
Aschebestandtheile	2,82	2,38

Aus Malztrockensubstanz:

Extract	71,07 Proc.
mit Maltose	45,25
mit Stickstoff	0,758

	Hauptwürze (beim Anstellen)	Bier (nach der Hauptgährung)
Spec. Gewicht + 17,5°	1,0547	1,0216
Concentration, Proc. Balling . . .	13,4	5,38 (scheinb. Extractgeh.)
Maltose	9,39	2,65
Stickstoff	0,1146	0,1043
Aschebestandtheile	0,215	0,236
100 Th. Extract enthalten demnach:		
Maltose	69,96	41,46
Stickstoff	0,854	1,632
Asche	1,60	3,84
Mt : NMt i. E. = 1 :	0,429	1,412

		Bier nach der Hauptgährung	Bier nach 9 Wochen Lagerzeit
Spec. Gewicht + 17,5°		1,0216	1,0176
Procente	Alkohol	3,52	3,62
	Extractrest (B) . .	6,39	6,17
im Extract	Maltose	2,65	2,20
	Stickstoff	0,1043	—
wirklicher Vergährungsgrad . .		51,8	53,0

In den Nachgüssen (Anschwänzwürzen) finden sich demnach reichlich stickstoffhaltige und Aschebestandtheile, und zwar ist deren Menge im Verhältniss zur Concentration grösser als in den Vorderwürzen. Es wird also nicht nur der in den Trebern steckende beim Maischprocess entstandene Extract ausgewaschen, sondern auch ein Theil der noch nicht gelösten Bestandtheile der Trebersubstanz in Lösung gebracht. Dieses Auswaschen scheint sich besonders ergiebig auf die vorhandenen Salze zu erstrecken. Temperatur und Menge des Anschwänzwassers werden hier wesentlich bei dem Auswaschen mitspielen. Jedenfalls verdient das Anschwänzen grössere Beachtung und zwar sowohl mit Rücksicht auf eine Erhöhung der Ausbeute als auch hinsichtlich der Vermehrung der Hefennährstoffe in der Würze. Bei der Gährung verschwindet zunächst der Zucker und nehmen daher die übrigen Bestandtheile in den Extracten eine grössere Concentration an, jedoch wird von letzteren, sofern sie Hefennährstoffe darstellen, bei der reichlichen Hefevermehrung im Verlaufe der Hauptgährung ein Theil von der Hefe beansprucht und verschwindet gleichfalls aus der Würze. Die Biere nach vollendeter Hauptgährung enthalten demnach eine viel geringere Menge Stickstoff als die Würzen und zwar wie es scheint Hand in Hand gehend mit der Hefevermehrung. Bei der langsamen Nachgährung im Lagerfass verschwindet nur mehr wenig Stickstoff (vgl. J. 1881. 788).

Die Produkte $e S_e$ sind in seiner Attenuationslehre (Berlin
Tabelle VII enthalten. — Bezeichnet nun M die Schüttun
gramm und p die procentische Ausbeute des Malzes, so ist

$$M : L \left(\frac{e S_e}{100}\right) = 100 : p \text{ und } p = (L e S_e) : M.$$

Bei der Berechnung der Ausbeute im Sudhause (vor de
ist zu beachten, dass die Würze in der Wärme sich ausdehn
man nach A. Steinecker das Ausdehnungsverhältniss zu 1
wenn man annimmt, dass 1056 Liter heisse Würze 1000
17,5° (14° R.) geben, so muss obige Formel abgeändert
$p = \frac{L e S_e}{1{,}056\, M}$. Es sei z. B. beobachtet, dass in der Pfanne s
Hektoliter Würze befinden, zu deren Herstellung 3000 Kil
verwendet wurden. Eine auf 17,5° abgekühlte Probe zeige
Ball. Sodann ist das zu 10,5 gehörige specifische Gewicht
und $e S_e = 10{,}5 \times 1{,}0408 = 10{,}5069$ abgekürzt 10,5
$p = (202{,}75 \times 10{,}51) : (1{,}056 \times 3000) = 67{,}26$.

Während früher unter dem Verhältniss Zucker z
zucker das Gewichtsverhältniss des als Dextrose berechnet
Würze vorhandenen Zuckers zu der Menge des übrigen Ex
standen wurde, wird nunmehr der Zucker als Maltose berech
es z. B. nunmehr heisst, das Verhältniss der Maltose zu Nich
1 : 0,45, so wäre nach Holzner das Verhältniss von Zucker
zu Nichtzucker $\frac{2}{3} : (0{,}45 + \frac{1}{3}) = \frac{2}{3} : \frac{2{,}35}{3} = 2 : 2{,}35 = 1$
verringert sich nämlich die Zahl 1, wenn statt Maltose g
Dextrose, um $\frac{1}{3}$, während die andere Zahl (0,45) sich um
Allgemein kann man, wenn m die Nichtmaltose bezeichn
$\frac{2}{3} : (m + \frac{1}{3})$, ferner $2 : (1 + 3)$ und $1 : (0{,}5 + 1{,}5\, m)$.

n Nichtzucker bezeichnet, so ist Maltose : Nichtmaltose = (1 + 0,5) : — 0,5) = $1 : \frac{2n-1}{3}$ (vgl. S. 851).

Das Reductionsvermögen der Malzwürze und des eres untersuchte J. Steiner[1]). Darnach ergibt bei der Würze-alyse die Fehling'sche Probe den höchsten und die Knapp'sche den dersten Reductionswerth. Bier reducirt die Sachsse'sche Probe energischsten und die Fehling'sche am schwächsten. Für Stärke-cker werden in der Regel bei der Analyse mit der Fehling'schen Probe höchsten und mit der Sachsse'schen die niedersten Resultate erhalten. ürze und Bier enthalten deshalb mehr als ein Kohlenhydrat mit einem ductionsvermögen, weshalb die Gesammtreduction nicht als von Maltose ein herrührend in Betracht oder Rechnung gezogen werden darf.

F. Chodounsky[2]) empfiehlt das Darauflassen des Bieres ährend der Gährung und stellt Betrachtungen an über den Verlauf r Hauptgährung bei böhmischen Bieren. — Thausing[3]) spricht den Verlauf der Hauptgährung bei Wiener Bieren; empfiehlt kurze Gährdauer und niedrigen Vergährungsgrad.

Die Organismen, welche zu verschiedenen Jahres-iten in Carlsberg und dessen Umgebung in der Atmo-häre vorkommen und in der Bierwürze sich entwickeln önnen untersuchte E. Ch. Hansen[4]). Er zeigt zunächst, dass ausser ccharomyces apiculatus (vgl. J. 1881. 735) auch andere Saccharomy-sarten, sowie Oidium lactis in der Erde überwintern können. Die ichste Saccharomycesernte wurde in der Zeit der Früchte, August und eptember erhalten. Da in denselben Monaten auch die Bakterien am äufigsten sind, so bietet diese Jahreszeit für die Brauereien die grösste efahr, da die Bakterien und spontanen Hefen sehr leicht namentlich in e Kühlschiffe gerathen. Mit dem Staube in der Luft werden in die Bier-ürze getragen und können sich darin entwickeln die Saccharomyces, die akterien, namentlich aber die Schimmelpilze, welche am häufigsten sind. on letzteren waren am verbreitetsten Cladosporium und Dematium ullulans, dann Penicillium glaucum, seltener Botrytis cinerea, Mucor cemosus, Mucor stolonifer und Oidium lactis, sehr selten Eurotium Asper-illus glaucus, Aspergillus fumigatus und Penicillium cladosporioides. ie Luft im Garten enthielt Eurotium Aspergillus glaucus, Aspergillus migatus, Penicillium glaucum und cladosporioides, Mucor racemosus nd stolonifer, Botrytis cinerea, Cladosporium herbarum, Oidium lactis a. noch wenig bekannte Pilze, ferner Saccharomyces cerevisiae, elip-ideus, exiguus, Pastorianus, Mycoderma und apiculatus, sowie Bacillus btilis, und ruber, Bacterium Kochii, pyriforme, und Carlsbergense, Mico-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 77.
2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 316 und 508.
3) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 431 und 561.
4) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet (Kopenhagen 1882) S. 197; f. eingesandt.

derma aceti, Mycrobakterien. — Im Untergährkeller von Alt-Carlsberg fanden sich Penicillium glaucum, ein unbestimmtes Mycelium, Saccharomyces cerevisiae, Mikrobakterien. Im Keller der pneumatischen Mälzerei von Alt-Carlsberg dagegen Aspergillus glaucus, Penicillium glaucum, Cladosporium herbarum, Saccharomyces ähnliche Zellen, und Mikrobakterien. — Die Luft im Gang ausserhalb des Mälzereikellers enthielt Penicillium glaucum, Penicillium cladosporioides, Cladosporium herbarum, Saccharomyces ähnliche Zellen, und Mikrobakterien, die in den Unterkellern einer Brauerei Penicillium glaucum, Cladosporium herbarum, Dematium pullulans, Saccharomyces ähnliche Zellen, Sacch. cerevisiae, ellipsoideus, Pastorianus, Mycoderma, und Sacch. glutinis, sowie Mikrobakterien und Sarcina. — Ueber einem Haufen Treber fanden sich Penicillium glaucum, Cladosporium herbarum, Dematium pullulans, Saccharomyces ähnliche Zellen, Sacch. cerevisiae, und Mycoderma, ferner Bacillusarten und Mikrobakterien.

Während nun Soyka fand, dass schon bei dem geringsten Luftzuge Bakterien in der Atmosphäre verbreitet und von trocknen, wie von feuchten Oberflächen, auf denen Verdunstung stattfindet, weggeführt werden, bestreiten Nägeli und Miquel, dass Bakterien aus dem feuchten Boden oder unreinen Flüssigkeiten entweichen können. Hansen fand dem entsprechend, dass Treber, um für die Brauerei gefährlich zu werden, viel länger als gewöhnlich in den Höfen liegen bleiben müssten, damit sie in dünnen Schichten vertrocknen, da sonst keine schädlichen Keime daraus entweichen. — Von den verwendeten, mit Würze versehenen Ballons wurden angesteckt im Gährkeller von Alt-Carlsberg, welcher sich durch besonders reine Luft auszeichnet 15 Proc., im Garten 10 bis 40, in den Kellern einer Brauerei 55 bis 100 und im Mälzereikeller 100 Proc. —

Um Fässer zu pichen bringt M. H. Thiemer in Dresden (D. R. P. Nr. 16 845) eine grössere Menge heisses Pech ins Fass. Der neue Ueberzug soll durch Einblasen von kalter Luft zum Erstarren gebracht werden. — P. Reininghaus in Graz (*D. R. P. Nr. 16 447) und E. Rost in Dresden (*D. R. P. Nr. 17 380) verwenden dagegen wieder heisse Luft — Friedrich u. Comp. in Dresden (D. R. P. Nr. 16 513) eine Spiritusflamme zum Schmelzen des Pechs innerhalb des Fasses (vgl. J. 1881. 787).

Kohlensäuregehalt des Bieres. Kohlensäure reiches, stark moussirendes und Schaum haltendes Bier erhält man nach Th. Langer[1]) nur bei Verwendung einer an Maltose reichen Würze mit genügenden Mengen von Peptonen und einer guten, kräftigen Hefe, von welcher ein entsprechender Theil mit in das Lagerfass kommt. Erforderlich sind ferner ein nicht zu hoher Vergährungsgrad, möglichst tiefe Kellertemperatur, mässiges Spunden, vorsichtiges Abziehen und Spundvollmachen der Fässer bei Verwendung möglichst dicht und gut schliessender Spunde, ferner die Verhütung höherer Temperatur beim Biertransporte vom Lagerkeller

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. 4.

weg, kühle Lagerung des Bieres beim Wirthe, rasches Verzapfen des Bieres mittels Holzpipe und Verwendung gut aufgefrischter Trinkgläser. So theilen sich Brauer und Wirth in die zu lösende Aufgabe; der eine sorgt für die Erzeugung, Absorption und Conservirung der Kohlensäure im Biere und der Wirth behandelt das Bier beim Liegen, Anzapfen und Ausschenken unter möglichster Schonung des Gasgehaltes (vgl. J. 1881. 792).

Um gegohrene Getränke zu conserviren oder alt zu machen lässt sie C. W. Ramsay in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 17830) durch einen Apparat gehen, in welchem sie, durch Schaufelräder fein vertheilt einem Luftstrome entgegengeführt werden. — A. Boake und F. G. Roberts in London (D. R. P. Nr. 17545) empfehlen zum Conserviren gegohrener Getränke einen Zusatz von Geloprotein, d. h. unter Druck mit Wasser behandelte Gelatine.

Zum Transport von Bier empfiehlt A. Nitykowski in Schöneberg (*D. R. P. Nr. 18565) grosse Thongefässe.

Bieranalysen. Vier Biersorten aus der Brauerei von J. Hildebrand in Pfungstadt hatten nach P. Wagner[1]) folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung	Alkohol	Zucker	Dextrin	Extract	Wasser	Säure (als Milchsäure berechnet)	Proteïn	Kohlensäure	Extractgehalt der Stammwürze
Lagerbier	3,77	0,94	5,69	6,63	89,60	0,19	0,32	0,319	13,87
Exportbier (hell Wiener .	4,27	0,92	4,86	5,78	89,95	0,20	0,34	0,307	13,97
Exportbier (bayerisch) . .	4,12	1,00	6,05	7,05	88,83	0,22	0,31	0,336	14,91
Salonbier (Bock-Ale) . .	5,42	0,92	5,13	6,05	88,53	0,23	0,32	0,321	16,30

E. Geissler[2]) hat einige sogenannte deutsche Porter- oder Gesundheitsbiere untersucht. Kartoffelzucker enthielten dieselben nicht. Das Hoff'sche Malzextract ist kein reines Bier, die übrigen Biere und Malzextracte sind nach den Ergebnissen der folgenden Analysen als reine Biere zu betrachten; namentlich zeichnet sich das von Hollack durch niedrigen Alkohol- und hohen Extractgehalt aus:

	Hoff	Werner	Grohmann	Hollack
Specifisches Gewicht .	1,0258	1,0385	1,0535	1,0633
Alkohol	2,77 Proc.	3,35 Proc.	4,66 Proc.	3,65 Proc.
Extract	7,58	10,26	14,23	15,62
Eiweiss	0,28	—	0,83	0,98
Zucker	0,80	—	4,40	4,66
Dextrin und Gummi . .	1,08	—	5,04	5,28
Freie Säure	0,32	0,31	0,32	0,32
Stammwürze	13,12	16,96	23,55	22,92
Asche	—	0,23	0,44	0,36
Phosphorsäure . . .	—	0,05	0,11	0,12

1) Gewerbebl. f. Hessen 1882 S. 132.
2) Pharm. Centralh. 1882 S. 406.

Analysen englischer Biere, von Ch. Graham[1]).

	Burton			Verschied[illegible]	
	süss	hell	bitter	X	XX
					süss
Maltose	2,13	1,75	1,620	1,870	1,990
Dextrin	3,64	2,48	2,601	1,881	1,728
Eiweissstoffe (Wanklynisirt)	0,26	0,21	0,156	0,201	0,202
Milch- und Bernsteinsäure	0,18	0,14	0,171	0,144	0,151
Farbstoffe, Hopfenextract, Asche u. dgl. (nach der Differenz berechnet)	0,53	0,55	0,876	1,301	1,368
Feste Stoffe	6,74	5,13	5,424	5,397	5,439
Essigsäure	0,01	0,02	0,015	0,036	0,031
Alkohol nach Gewicht	6,78	5,37	5,440	4,600	5,130
Wasser nach der Differenz	86,47	89,48	89,121	89,967	89,400
	100,00	100,00	100,000	100,000	100,000

C. J. H. Warden[2]) theilt die Analysen einiger indischer Biere mit (nach engl. Maass und Gew.).

Ueber den Glyceringehalt des Bieres. Während nach Griessmayer (vgl. J. 1880. 660) unverfälschte Biere nur 0,02 bis 0,05 Proc. Glycerin enthalten sollen, geben L. v. Wagner 0,2 bis 0,9 Proc. und Clausnizer (J. 1881. 800) 0,21 bis 0,26 Proc. an. C. Amthor[3]) fand nun nach dem Verfahren von Clausnizer in verschiedenen Bieren aus 19 Strassburger Brauereien 0,081 bis 0,224 Proc. Glycerin, in 4 Schiltigheimer Bieren, 0,076 bis 0,255, im Kronenburger Bier 0,114, in Königshofener Bieren 0,092 bis 0,167 Proc. Von ausserelsässischen Bieren enthielten je 100 Kubikcentim. aus den Brauereien:

	Rohglycerin	Asche	Reinglycerin
Gabriel Sedlmayer, München	0,1646 Grm.	0,0254 Grm.	0,1392 Grm.
Josef Sedlmayer, „	0,1273	0,0078	0,1195
Münchener Kindl, „	0,1444	0,0150	0,1294
Printz, Karlsruhe	0,1542	0,0224	0,1318
Schrödl, Heidelberg	0,1854	0,0190	0,1664
Ph. C. Andres, Kirn	0,1152	0,0148	0,1004
J. Schott, Rheinzabern	0,1977	0,0215	0,1762
Löwenbräu, München	0,1139	0,0247	0,0892

Amthor meint daher, ein Bier mit über 0,4 Proc. Glycerin sei unbedingt mit Glycerin versetzt. Um den Einfluss der Gährung auf den

1) The Brewer's Guard Nr. 291; Zeitschrift f. d. gesammte Brauwesen 1882 S. 29.
2) Chemic. News 45 S. 258.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 54.

Biere				Verschiedene schottische Biere				Dublin stout	
. K.	A. K.	Provinz Somerset Altes Fassal		süss	Export	bitter	bitter	XX	XXX
tter	bitter	A. 2 Jahre	B. 2 Jahre		bitter				
),84	0,810	1,54	1,363	1,50	1,621	0,87	0,87	3,450	5,350
1,48	0,754	2,48	1,963	1,86	2,500	1,45	1,38	3,070	2,090
),16	0,207	0,42	0,705	0,35	0,300	0,30	0,32	0,260	0,430
),10	0,144	0,64	0,630	0,14	0,091	0,10	0,20	0,172	0,252
),39	0,849	0,94	0,835	0,23	0,700	0,48	0,78	1,760	1,400
2,97	2,764	6,02	5,496	4,08	5,212	3,20	3,55	8,712	9,522
),03	0,060	0,07	0,225	0,03	0,160	0,02	0,03	0,012	0,036
1,34	4,690	6,50	8,570	4,62	5,000	5,50	5,87	5,500	6,780
2,66	92,486	87,41	85,709	91,27	89,628	91,28	90,55	85,776	83,662
),00	100,000	100,00	100,000	100,00	100,000	100,00	100,00	100,000	100,000

lyceringehalt festzustellen, liess man die eine Hälfte einer sehr gehalt-
ichen Würze unter Zusatz von viel Hefe sehr rasch vergähren, so dass
e Gährung binnen 4 Tagen vollendet war. Die andere Hälfte wurde
t sehr wenig Hefe versetzt und abgekühlt, so dass das Ende der Gäh-
ng erst nach 8 Tagen eingetreten war. Es fanden sich:

	Rohglycerin	Asche	Reinglycerin
rgährungszeit mit viel Hefe 4 Tage	0,1046 Grm.	0,0197 Grm.	0,0849 Grm.
„ „ wenig „ 8 „	0,1749	0,0183	0,1566

G. Dahm [1]) hat auf Grund der Hehner'schen Tabellen (J. 1880.
26) Tabellen zur schnellen Ermittlung des Alkoholgehaltes
istiger Flüssigkeiten nach Gewichtsprocenten bei der Destilla-
nsmethode berechnet (vgl. S. 821).

Nach L. Aubry [2]) gelingt der Nachweis des Stärkezuckers
durch, dass der aus Stärke bereitete Zucker oder Syrup des Handels
ne dialysirbare nicht gährungfähige Substanz enthält, welche die Polari-
tionsebene nach rechts dreht. Man dialysirt das Bier, concentrirt das
ialysat und lässt es mit gewaschener Hefe bei höherer Temperatur
rgähren. Bleibt dann die rechtsdrehende Substanz zurück, so ist
ärkezuckerzusatz erwiesen. Rohrzucker, von dem man auch als
nen Fälschungsmittel spricht, lässt sich mittels Zuckerbestimmung in
r ursprünglichen und in der mit etwas Schwefelsäure vorsichtig er-
rmten Flüssigkeit aus der im letzteren Falle vermehrten Reductions-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 486.
2) 5. Jahresbericht d. wissens on für Brauerei in München.

fähigkeit erkennen. Von antiseptischen Zusätzen ist die Salycilsäure durch Ausschüttelung mit Aether und Prüfung des Aetherauszuges mit Eisenchlorid leicht zu erkennen. Besser ist noch die Dialyse, welche auch die geringsten Zusätze von Salicylsäure nachzuweisen gestattet. Wird zum Nachweis von gebranntem Zucker das zu untersuchende Bier mit zwei Raumtheilen einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak in Alkohol versetzt und in einem Cylinder geschüttelt, so entstehen nach dem Absetzen zwei deutlich erkennbare Schichten. Die obere den Alkohol enthaltende Schichte ist bei normaler Bierfarbe stärker gefärbt, während sich die Gegenwart von Caramel durch Uebergang der Farbe in die untere wässerige Schicht zu erkennen gibt. — Aubry berichtet ferner über die Verurtheilung eines Brauers, welcher Weissbier zur Klärung mit Schwefelsäure versetzt hatte; das Bier enthielt 0,018 bis 0,033 Proc. Schwefelsäure [1]. (In solchen Fällen sollte doch auch das verwendete Wasser untersucht werden.)

Zur Bestimmung der Salicylsäure in Getränken schüttelt A. Remont [2]) mit Aether aus, verdunstet davon einen Theil über Wasser und bestimmt mit Eisenchlorid colorimetrisch (vgl. J. 1881. 759).

Die Nachweisung von Aloe im Bier von Borntränger (J. 1880. 658) ist nach Greenish [3]) sehr verschieden empfindlich für die einzelnen Aloesorten. — Nach Versuchen von W. Lenz [4]) ist das Verfahren von Dragendorff (J. 1881. 798) besser.

E. Pott [5]) empfiehlt die Biertreber zu trocknen. Nach folgenden Analysen scheint es, als ob durch vorheriges Ausschleudern oder Pressen derselben ihr Werth nicht wesentlich vermindert wird:

Proben	Trockensubstanz	Eiweiss	Fett	Stickstofffreie Extractstoffe	Holzfaser	Asche
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Frische Biertreber im Mittel	22,3	4,6	1,6	9,9	5,0	1,2
Bei 50° getrocknet	90,3	23,1	7,8	44,6	10,4	4,0
Desgl., vorher ausgeschleudert	89,8	21,7	6,8	43,6	14,9	2,7
Desgl., vorher gepresst	89,8	21,8	—	—	—	—

Es wird ein Hauptgewicht darauf gelegt, dass getrocknete Treber sich leicht aufbewahren lassen, einen hohen Nährwerth haben und gleichzeitig ein sehr gesundes Futtermittel darstellen. — Nach O. Zucker in Berlin (*D. R. P. Nr. 20 674) werden die frischen Biertreber ausgepresst. Nun werden 20 bis 40 Th. Häcksel aus Heu oder Stroh und

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 12.
2) Compt. rend. 95 S. 786.
3) Pharm. Journ. and Transact. Nr. 573 S. 1045.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 220.
5) Zeitschrift des landw. Vereins in Bayern 1882; Sonderabdruck.

20 bis 40 Th. Roggenfuttermehl mit 40 bis 60 Th. der abgepressten Flüssigkeit gemischt. Man lässt die Masse 2 Stunden lang gähren, mischt 30 Th. der ausgepressten Treber hinzu und walzt zu dünnen Kuchen aus, welche in einem Backofen gebacken werden, um sie als Pferdefutter zu verwenden. Für Kühe oder Schweine soll in entsprechender Weise Weizenklei, Maismehl u. dgl. verarbeitet werden.

Einen sehr ausführlichen, mit vielen Abbildungen versehenen Bericht über Sake-Brauerei in Japan gibt R. W. Atkinson[1]) (vgl. J. 1878. 969).

Statistik.

Biergewinnung im Zollgebiet des deutschen Reiches (vgl. J. 1881. 803).

Kalender- bezw. Etatsjahre	Verwaltungsbezirke					Zusammen
	Reichssteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothring.	
	Hektoliter	Hektoliter	Hektoliter	Hektoliter	Hektoliter	Hektoliter
1872 . . .	16 102 179	10 905 836	4 197 274	926 957	812 454	32 944 700
1873 . . .	19 654 903	11 256 208	3 995 056	1 094 634	987 752	36 988 553
1874 . . .	20 494 914	12 079 760	3 596 144	1 133 865	889 191	38 193 874
1875 . . .	21 358 228	12 084 910	3 662 418	1 066 661	763 313	38 935 530
1876 . . .	20 873 379	12 347 153	3 879 006	1 050 841	706 694	38 857 073
1877/78 . .	20 360 491	12 205 377	3 801 519	1 098 500	803 136	38 269 023
1878/79 . .	20 371 925	12 122 483	3 067 305	1 085 020	787 905	37 434 638
1879/80 . .	19 984 613	12 152 532	3 172 634	1 085 655	788 542	37 183 976
1880/81 . .	21 136 031	11 821 915	3 396 292	1 155 450	982 659	38 492 347
Durchschnitt	20 037 407	11 886 242	3 640 850	1 077 509	835 738	37 477 746
auf den Kopf der Bevölkerung Liter	62	235	192	71	54	88

Jahr	In den 25 Brauereien von Wien und Umgebung wurden Hektoliter Bier erzeugt aus Würzen angemeldet mit:							Zusammen
	9 Proc.	10 Proc.	11 Proc.	12 Proc.	13 Proc.	14 Proc.	15 u. 16 Proc.	Hektoliter
1874	300	1 402 591	67 893	106 131	808 084	231 643	86 199	2 777 403
1875	780	1 442 171	68 928	89 259	776 354	239 718	76 164	2 740 314
1876	11 090	1 413 268	35 583	86 854	725 097	127 342	53 525	2 494 981
1877	3 025	1 283 028	67 092	97 007	625 943	99 224	40 590	2 251 150
1878	150	1 451 560	147 546	35 285	496 750	100 252	47 386	2 424 361
1879	630	1 324 738	173 814	15 486	517 127	106 260	56 166	2 230 791
1880	384	1 497 766	107 628	10 066	500 588	78 326	60 290	2 253 688
1881	85	1 546 523	124 448	42 458	564 576	74 339	52 290	2 393 319

1) R. W. Atkinson: The chemistry of Sake-brewing. Memoirs of the Science departement Tokio Daigaku.

Oesterreichs Bierbrauerei (J. 1881. 804).

1880/81	Zur Versteuerung angemeldete Bierwürzemengen													Zusammen
	Extractgehalt in Saccharometer-Graden													
	6	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	Hundert Hektoliter													Hektoliter
Niederösterreich.	—	76	16237	1550	393	5718	909	587	6	—	—	—	—	2 547 629
Oberösterreich .	—	713	1296	2863	3418	112	—	1	2	—	1	—	—	840 647
Salzburg . . .	23	1	144	955	1545	110	2	—	5	—	—	—	—	276 093
Böhmen . . .	—	3359	39819	5517	2734	23	36	7	10	—	—	1	—	5 150 804
Mähren . . .	—	121	5427	2827	1353	307	—	—	1	1	—	—	—	1 003 493
Schlesien . . .	—	55	565	1326	196	43	8	2	3	—	—	—	—	219 832
Galizien . . .	—	169	1659	2021	1444	76	1	9	7	1	1	—	1	538 845
Bukowina . . .	—	—	40	331	58	3	2	—	1	—	—	—	—	43 365
Steiermark . .	—	—	118	377	1056	2023	829	746	—	—	—	—	—	514 909
Kärnten . . .	—	11	257	151	270	397	14	—	—	—	—	—	—	112 373
Krain	—	—	—	—	58	240	26	105	—	—	—	—	—	42 893
Küstenland . . .	—	—	—	—	3	8	2	—	—	—	—	—	—	1 304
Tirol und Vorarlberg	—	17	264	498	1105	351	137	4	4	—	—	—	—	238 093
Ungarn mit Siebenbürgen . .	—	15	358	324	2374	911	196	29	—	—	—	—	—	420 924
Croatien und Slavonien . . .	—	—	6	84	68	18	—	—	—	—	—	—	—	17 638
Militärgrenze .	—	—	3	16	77	73	—	—	—	—	—	—	—	16 965
Oesterr.-ung. Monarchie . . .	23	4537	66194	18838	16151	10413	2162	1489	—	2	2	1	1	11 985 807
Im Vorjahre . .	20	4219	61418	16993	14610	8914	1814	1554	—	1	1	2	—	10 957 378

Frankreich producirte:

im Jahre 1830	2,98	Millionen Hektoliter Bier
" " 1840	4,24	" " "
" " 1850	4,07	" " "
" " 1860	6,57	" " "
" " 1870	6,49	" " "
" " 1880	8,22	" " "

Bier in Grossbritannien 31. März 1881/82 (in Barrels zu 163,57 Liter):

	1882			1881		
	Produktion	Export	Verbrauch	Produktion	Export	Verbrauch
England . . .	6 397 561	99 963	6 297 598	6 138 349	105 388	6 032 961
Schottland . .	284 934	29 144	255 790	240 397	29 841	210 556
Irland	532 218	11 217	521 001	434 708	8 551	526 157
Grossbritannien .	7 214 713	140 324	7 074 389	6 813 454	143 780	6 669 674

Die Kosten des englischen Durstes berechnet Hoyle[1] wie folgt:

	1881	1880
Bierverbrauch 970 788 564 Gallonen[2]) zu 1 s 6 d	£ 72 809 142	£ 67 881 673
Britische Spirituosen 28 730 719 Gallonen zu 20 s	28 730 719	28 457 486
Fremde Spirituosen 8 295 265 Gallonen zu 24 s	9 954 318	10 173 014
Wein 15 644 757 Gallonen zu 18 s	14 080 281	14 267 102
Britische Weine (geschätzt) auf 15 000 000 Gallonen zu 2 s	1 500 000	1 500 000
	£ 127 074 460	£ 122 279 275

Der Gesammtverbrauch berauschender Getränke die letzten 10 Jahre hindurch war £ 1 364 818 357 oder in runder Summe £ 136 500 000 jährlich. Nach den Verbesserungen der Brauer jedoch wären in jedem der letzten 10 Jahre an berauschenden Getränken £ 143 600 000 oder im ganzen £ 1 436 000 000 ausgegeben worden — eine Summe, fast zweimal so hoch als die englischen Nationalschulden. Dabei ist zu bedenken, dass diese Ziffern in keiner Weise allenfallsige indirekte Auslagen und Verluste, welche durch das Trinken entstehen, einschliessen. Letztere belaufen sich jährlich mindestens auf £ 100 000, so dass die Gesammtkosten und Verluste für das Volk aus dem jährlichen Getränkeverbrauch £ 240 000 000 oder fast 5 Milliarden Mark ausmachen.

Russischer Durst. Die statistischen Nachweise des Ministeriums ergeben, dass im Jahre 1877 in Petersburg verkauft wurden: 2 344 000 Wedro Schnaps und 4 144 000 Wedro Bier. (Ein Wedro gleich 12,30 Liter.) Vertheilt man diese Menge auf die Zahl der Einwohner, so kommt auf den Einwohner ungefähr 3 Wedro Branntwein und $5^1/_2$ Wedro Bier. Die schädlichen Folgen dieses starken Verbrauches des Branntweines äusserten sich unter anderem in dem Umstande, dass 47 000 Betrunkene allein von der Polizei auf der Strasse aufgelesen und über 108 Personen an Alkoholvergiftung erkrankten.

D. *Spiritusfabrikation.*

Das früher angewendete Verfahren der Stärkebestimmung in Körnerfrüchten durch Erhitzen mit 1procentiger Schwefelsäure unter Druck, gab Resultate, welche mit den in der Praxis erhaltenen Zahlen nicht übereinstimmten, da durch die Schwefelsäure nicht allein Stärke, sondern auch geringe Mengen Cellulose gelöst wurden und dadurch der Stärkegehalt stets zu hoch gefunden wurde. Man gab daher diese Methode auf und dachte nun ohne jeden Säurezusatz zu arbeiten. Da aber die Stärke durch Wasser allein auch unter höherem Druck sich nur langsam löst und nachher beim Trennen der gelösten Stärke von der Holzfaser durch Filtriren leicht eine Ausscheidung ersterer zu be-

1) The Brewers Guardian Nr. 299; Zeitschrift f. d. gesammte Brauwesen 1882 S. 175.

2) 1 Gallone = 4,54 Liter.

fürchten steht, so wollte man, um sicherer zu gehen, erst eine Vorverzuckerung stattfinden lassen, indem die fein gemahlene Frucht bei 50⁰ mit Diastase digerirt wurde. Das Verfahren war umständlich, wurde aber so lange beibehalten, bis die gar zu niedrigen Resultate darauf hinwiesen, dass durch dieses Verfahren der wirkliche Stärkegehalt wohl nicht erhalten werde. G. Francke[1]) hat nun reine Kartoffelstärke, welche durch direkte Inversion mit Salzsäure einen Stärkegehalt von 82 Proc. ergeben hatte, in üblicher Weise verkleistert, $^{1}/_{2}$ Stunde mit einem Malzauszug von bekanntem Zuckergehalt verzuckert und schliesslich unter Druck bei 140⁰ 4 Stunden lang erhitzt. Das Resultat fiel bedeutend zu niedrig aus; die aus der Fehling'schen Lösung reducirten Kupfermengen entsprachen einem Stärkegehalt von 76,75 Proc., die Differenz betrug also 5 Proc. und blieb bei wiederholtem Verfahren dieselbe. Dass Stärke bei 140⁰ noch nicht zersetzt wird, wurde bewiesen, indem gewisse Mengen, sowohl direkt mit Salzsäure invertirt, als noch 4 Stunden lang mit Wasser bei 140⁰ erhitzt und darauf invertirt, dasselbe Resultat ergaben. Die Differenz konnte daher allein durch den Umstand veranlasst sein, dass sich die durch Diastase gebildete Maltose bei der Temperatur von 140⁰ in Fehling'sche Lösung nicht oder wenigstens in geringerem Maasse reducirende Substanzen zersetzt. Eine Lösung von Maltose, die durch direkte Inversion mit Salzsäure, Behandlung des gebildeten Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung einen Gehalt von 5,13 Proc. Maltose ergeben hatte, wurde daher einer Temperatur von 140⁰ 4 Stunden lang ausgesetzt, dann invertirt und der Zucker bestimmt. Dass eine Zersetzung vor sich gegangen war, bewies schon die dunkle Färbung der Flüssigkeit und wurde durch die Analyse festgestellt. Die gefundene Maltosemenge betrug 4,75 Proc.; demnach waren 0,38 zerstört, was auf trockene Maltose berechnet 7,4 Proc. ergibt. Ein zu hohes Dämpfen ist daher in der Praxis von Nachtheil, weil der vorhandene Zucker zerstört und in Stoffe übergeführt wird, die nicht mehr gährungsfähig sind, vielleicht in Furfurol u. dgl. (S. 904).

Zur Prüfung, ob die Zuckerzersetzung unter Hochdruck durch Gegenwart von Säure verhindert werden könne, wurden nach der Verzuckerung mittels Diastase geringe Mengen einer 1procentigen Milchsäure zugesetzt und unter Druck erhitzt, ohne jedoch einen Erfolg zu erzielen; das Resultat blieb dasselbe. Um wieviel die auf alte Weise ausgeführten Analysen den Stärkegehalt der Körnerfrüchte zu gering angaben, lässt sich schwer sagen. Eine nicht unbeträchtliche Fehlerquelle kommt noch hinzu, wenn die Körner in nicht ganz fein gemahlenem Zustande analysirt werden. Die Abweichung im Stärkegehalt einer grob und einer fein gemahlenen Maisprobe betrug z. B. 3 Proc. Es empfiehlt sich daher, die Körnerfrüchte direkt mit Wasser allein oder einem geringen Zusatz von Milchsäure aufzuschliessen. Der Zusatz von Milchsäure hat nur den Zweck, eine leichtere Filtration der gelösten Stärke von dem

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 306.

Rückstand zu bewerkstelligen. Die Resultate sind dieselben, ob mit Wasser allein oder mit geringen Mengen Milchsäure gearbeitet wird; beträgt allerdings der Gehalt an Säure 0,5 Proc., so wird schon Cellulose mit in Lösung geführt. Durch Erhitzen der Stärke unter Druck mit Wasser allein, dann mit verdünnter Milchsäure ergab sich, dass in beiden Fällen 3,96 Proc. Stärke in Zucker übergeführt wurden. Versuche, den Stärkegehalt der Körnerfrüchte durch direktes Erhitzen mit verdünter Salzsäure im Wasserbad zu bestimmen, ergaben kein sicheres Resultat, da die Analysen verschiedener Proben zum Theil eine Uebereinstimmung mit dem auf gewöhnlichen Wege gefundenen Stärkegehalt ergaben, meistens jedoch aber die Zahlen zu hoch oder zu niedrig ausfielen, da die Cellulose der verschiedenen Körnerfrüchte nicht dieselbe ist, in manchen Fällen leichter, in manchen schwieriger durch die Salzsäure in Lösung gebracht und dadurch auch das Endresultat verschieden beeinflusst werden wird. Man muss also bei der Stärkebestimmung die Aufschliessung mit Wasser unter Druck mit etwaiger Benutzung von Milchsäure beibehalten.

Die Kartoffelernte ist so schlecht ausgefallen, der Stärkegehalt derselben (unter 13 Proc.) so gering, dass nach M. Delbrück[1]) die Mitverwendung von Roggen dringend erwünscht ist. Im Henze'schen Dämpfer gekocht, bilden die Roggenkörner eine sehr zähe Masse. Kocht man $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei 3,5 At. so muss immer noch eine mechanische Zerkleinerung nachfolgen. Zu diesem Zweck muss zunächst das Ausblasen mit hoher Spannung, aber mit geöffneter unterer Dampfzuströmung und wenig geöffnetem Ventil, also langsam geschehen. Wie weit die bisher gebräuchlichen Nachzerkleinerungsapparate ausreichen, den gedämpften Roggen völlig aufzuschliessen, ist noch festzustellen. Vortheilhafter ist es, Roggen mit Kartoffeln gemeinschaftlich zu dämpfen. Zu diesem Zweck bringt man je 100 Kilogrm. Roggen mit 80 Liter Wasser in den Dämpfer, wäscht die Kartoffeln zu, dämpft und bläst nach $1^1/_2$ Stunden aus. Nach in Biesdorf ausgeführten Versuchen ist der Zerkleinerungsapparat von Barthel (S. 881) hierfür sehr zu empfehlen, da selbst beim Ausblasen von reinem Roggen das Korn vollständig zerkleinert wurde. — Delbrück empfiehlt schliesslich folgendes neue Verfahren der gemeinsamen Dämpfung von Korn und Kartoffeln. 150 Kilogrm. Roggen werden mit 240 Liter Wasser unter Zusatz von 0,5 Liter Schwefelsäure 12 Stunden lang bei 50° eingequellt. Das überschüssige Wasser wird nun abgelassen und der gequellte Roggen in den Dämpfer gegeben, welcher bereits 150 bis 200 Kilogrm. Kartoffeln enthält; auf den Roggen kommt dann der Rest der Kartoffeln. Das Dämpfen erfolgt in gewohnter Weise wie bei Kartoffeln, d. h. es wird langsam von oben angedämpft, zugleich der Fruchtwasserhahn geöffnet und das Frucht- und Condenswasser vollständig abgelassen. Darauf wird der Fruchtwasserhahn geschlossen, von unten im Ganzen $1^1/_2$ Stunde bei 3,5 At. gedämpft. Das Ausblasen wird mit Vorsicht geleitet. Das

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 414 und 434.

Resultat war ohne Barthel's Ausblaserohr ein nicht unbrauchbares, aber doch nicht genügendes, mit diesem Rohr aber ebenso vorzüglich, als wenn Roggen in gewohnter Weise in Wasser reichlich wellend gedämpft wird. Wo Gerste schwierig zu beschaffen ist, erscheint es ferner vortheilhaft, Roggengrünmalz zu verwenden.

Oxalsäuregehalt der Kartoffeln. In einer Brennerei wurde eine Incrustation beobachtet, welche sich in der zur Kühlung der süssen Maische benutzten Schlempe angesetzt hatte. Dieser Röhrenbelag bestand nach M. Siewert[1]), ausser unwesentlichen Mengen von Stickstoff haltiger organischer Substanz, phosphorsaurem Calcium und Spuren von Alkalien, lediglich aus krystallisirtem phosphorsaurem Calcium. Weitere Versuche zeigten nun, dass 1 Liter süsse Maische 0,134 Grm., 1 Liter gare Maische 0,155 Grm. und 1 Liter Schlempe 0,196 Grm. Oxalsäure enthielt. Da nun bei der Schlempefütterung auf 1 Rindvieh täglich 30 bis 40 Liter Schlempe gerechnet werden, so gelangen mit derselben 6 bis 8 Grm. in den Organismus. Die Oxalsäure befindet sich allerdings zum grössten Theil in Form des Kalksalzes in der Schlempe, so dass es fraglich ist, ob dieselbe innerhalb des Organismus unter dem Einflusse der sauren Magensäfte löslich werden und schädliche Einflüsse auf den Organismus ausüben kann. Die verwendeten Kartoffeln enthielten 0,017 Proc., eine andere Sorte Kartoffeln sogar 0,0572 Proc. Oxalsäure. Gerste enthielt keine Oxalsäure; Malz ergab 0,0015 Proc. und Malzkeime lieferten 0,064 Proc. Oxalsäure. In so fern als in den Brauereien das von den Keimen befreite Malz verwendet wird und dieses nur etwa $^1/_{11}$ Oxalsäure enthält als die in der Brennerei benutzte Kartoffel, kann es nicht auffallen, dass der Absatz auf den Kühlschiffen der Brauereien gering und ausserdem arm an Kalkoxalat ist. Da aber in den Brennereien meist Grünmalz verarbeitet wird, so stammt ein Theil der in den Maischen und in der Schlempe gefundenen Oxalsäure auch aus diesem Material her.

In Folge des schlechten Erntewetters ist vielfach ausgewachsener Roggen billig zu haben. Nach G. Francke[2]) enthielt nun eine Probe ausgewachsenen Roggens 15,5 Proc. Wasser und 61 Proc. Stickstoff freie Extractstoffe, d. h. Zucker, Dextrin und Stärke. Es fand sich ferner so viel Diastase entwickelt, dass sie ausreichte, fast sämmtliche Stärke in Zucker bezieh. Dextrin überzuführen; die Probe enthielt 5,44 Proc. Zucker und 9,71 Proc. Dextrin. Zur Untersuchung des Roggens auf Diastase wurden 20 Grm. desselben in Wasser eingemaischt, langsam bis auf 61° erhitzt und 2 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Die anfangs dicke, dann dünnflüssig gewordene Masse wurde abgekühlt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, klar filtrirt, ein Theil des Filtrates mit Salzsäure invertirt und dann wie gewöhnlich die Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung gemacht. Es ergab sich 64 Proc. Zucker.

---

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 263.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 367.

Zieht man davon ab den ursprünglichen Zuckergehalt von 5,44 Proc., so bleiben 58,56 Proc., die auf Stärke und Dextrin berechnet eine Menge von 52,5 Proc. ergaben. Nun betrug nach der Analyse die Menge an Stärke und Dextrin 56,56 Proc., wiedergefunden wurden in der filtrirten Maische 52,5 Proc. demnach waren nur 3,06 Proc. unverändert geblieben, sämmtliche übrige Stärke durch die Diastase verzuckert. Diese 3,06 Proc. Stärke blieben nicht wegen ungenügender Menge an Diastase unangegriffen, sondern hatten sich nur durch unvollkommene Verkleisterung der Zuckerbildung entzogen, da eine Probe der 2 Stunden lang bei 61° erwärmten Maische sich noch fähig erwies, Stärkekleister zu verzuckern, mit Jodlösung keine Färbung gab, demnach noch wirksame Diastase enthielt. Daraus geht hervor, dass ausgewachsener Roggen mit Vortheil zu verwenden ist und man dadurch einen Theil des theuren Gerstenmalzes sparen kann. Will man sich die in ihm enthaltene Diastase zu Nutzen machen, so darf er selbstredend nicht gedämpft, sondern muss gemahlen, im Vormaischbottich eingeteigt und langsam auf 61° aufgekocht werden. Verzichtet man jedoch darauf, denselben als Malz zu gebrauchen, so muss er bei höchstens 2,5 At. im Henze'schen Apparat gedämpft werden, um den durch den Keimungsvorgang gebildeten Zucker nicht zu zerstören.

Nach Maciejewsky[1]) wurden zur Verwendung von ausgewachsenem Weizen für 3516 Liter Maischraum 775 Kilogrm. Weizen und 150 Kilogrm. Grünmalz (einschliesslich Hefe) verwendet. Der ungeschrotene Weizen wurde, nachdem im Henzedämpfer 1600 Liter Wasser zum Sieden gebracht waren, so eingeschüttet, dass das Wasser fortwährend im Kochen blieb, hierauf eine Stunde bei offenem Mannloch, dann $^1/_2$ Stunde bei geringem Druck und endlich bei 3 At. $^3/_4$ Stunden gar gekocht. Das Ausblasen aus dem Dämpfer in den Vormaischbottich dauerte 1 Stunde und wurde am Schlusse die Temperatur von 62,5° erreicht. Zur Verzuckerung reichten 30 Minuten aus, da nach dieser Zeit Jod keine Reaction mehr zeigte. Danach wurde die Maische auf dem Kühlschiffe auf 20° abgekühlt und nach Zusatz von Grünmalzhefe bei derselben Temperatur in den Gährbottich hinunter gelassen. Die Maische enthielt 17 Proc. Zucker nach Balling. Nach Verlauf von 4 Stunden bildete sich aus den Weizenschalen eine Decke und unter dieser begann eine 48stündige Gährung. Der Gährbottich ergab 27 778 Literprocent Alkohol; vom Liter Maischraume wurden daher 7,8 Literprocent Alkohol gezogen. Rechnet man nun für 10 000 Proc. 50 M., so ergeben sich für 27 778 Literprocent Spiritus 139,89 M. 3516 Liter Maische geben 4200 Liter Schlempe, entsprechend 68,80 M., somit Gesammteinnahme 207,69 M. Die Ausgaben betragen für 150 Kilogrm. Gerste 21 M., 500 Kilogrm. Kohlen 10 M., Steuer 45 M., Arbeitslohn, Oel u. dgl. 6 M., zusammen 82 M.; somit für 775 Kilogrm. ein Ueberschuss

1) Zeitschrift f. Spirit[illegible] 18

von 125,69 M. oder für 100 Kilogrm. 16,20 M., welchen Preis man für stark ausgewachsenen Weizen wohl nicht erreicht.

Zur Verwerthung fauler und angefaulter Kartoffeln werden dieselben nach M. Delbrück[1]), wo möglich zerschnitten und getrocknet, um sie gelegentlich zur Herstellung von Spiritus zu verwenden oder sie werden gedämpft und in Gruben bis zur Verwendung aufbewahrt.

A. W. Gillmann und S. Spencer in Southwark, England (*D. R. P. Nr. 17388) wollen die zum Maischen bestimmten Körnerfrüchte ganz oder geschroten zunächst in eine 1,5 bis 2procentige Soda- oder Potaschelösung einweichen, dann das Alkali auswaschen und nun in gewöhnlicher Weise weiter behandeln.

Th. A. Jebb in Buffalo (Engl. P. 1881 Nr. 2840) schlägt vor Mais in warmem Wasser zu quellen, zu mahlen und nun die Stärke auszuwaschen, welche allein eingemaischt wird. Durch diese Entfernung der kleberhaltigen Rückstände soll ein reinerer Spiritus erhalten werden.

Das Zubrennen von Zuckerrüben bei der Kartoffelverarbeitung wird von J. Pecold[2]) empfohlen. Die Rüben sollen mit den Kartoffeln zusammen im Henze'schen Apparat gedämpft werden.

Der hohe Preis und schwankende Stärkegehalt des amerikanischen Mais veranlasste W. Schmidt[3]) die Verwendung von Reis für Spiritusfabrikation zu versuchen. 15 Proben von ungeschältem ostindischem Reis hatten folgenden Stärkegehalt und kosteten 100 Kilogrm. derselben frei Seeplatz:

Reis	Proc. Stärke	100 Kilogrm. kosteten	
Necransie	67,15	in Kopenhagen	17,44 M.
Siam	68,00	Uddewalla	12,00
Madras	68,37	Bremen	15,16
„	69,47	Kopenhagen	17,84
„	69,72	Hamburg	18,50
Siam	70,86	Kopenhagen	17,00
Arakau	71,15	„	17,00
Madras	72,04	Hamburg	19,00
„	72,57	Kopenhagen	17,44
Arakau	72,98	„	21,56
Moulmein	73,47	Hamburg	17,10
Arakau	76,04	Kopenhagen	21,80
„	76,04	„	20,56
Rangoon	77,42	Hamburg	16,50
„	79,30	„	17,10

Es wurden nun täglich 2000 Kilogrm. Siam-Reis mit 68 Proc. Stärke in 4 Maischungen mittels Henze'schen Dämpfers und Ellenberger's Apparat verarbeitet. Während eines 4monatlichen Betriebes betrug die Ausbeute von 100 Kilogrm. ungeschältem Reis 3470 Liter-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 326.
2) Oester.-Ungar. Brennereizeit. 1882 S. 36.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 229.

procent, somit für 1 Kilogrm. Stärke 51 Literprocent. Geruch und Geschmack des erhaltenen Reisbranntweins waren reiner als Kartoffel- und Maisspiritus.

Bei der Dampfzuleitung für Henze'sche Dämpfer darf nach M. Delbrück [1]) der Dampf nicht zu fein vertheilt werden, da er dann nicht den erforderlichen Stoss ausüben kann. In Biesdorf ist daher die Leinhaas'sche Schlange durch 4 Dampfeinströmungen ersetzt, welche am Conus des Henze'schen Apparates an verschiedenen Stellen vertheilt sind. Dadurch ist es gelungen, die Dämpfzeit für Mais wesentlich zu verringern und sogar Mais und Kartoffeln gemeinsam zu dämpfen. — Kiepert hat die 4 kupfernen Einströmungsröhren ähnlich angeordnet und zwar von unten nach oben spiralförmig, so dass, wenn sämmtliche 5 Dampfeinströmungen in Thätigkeit sind, der im Wasser schwimmende Mais im Henze'schen Dämpfer in eine drehende Bewegung versetzt wird, wie sie in früherer Zeit bekanntlich durch Rührwerke hervorgebracht wurde. Mittels dieser Vorrichtung kann man den Mais innerhalb einer Stunde vollständig gar dämpfen, so dass dadurch eine Menge Kohlen erspart wird. Man brachte diese Einströmungen auch an dem Henze'schen Dämpfer, welcher zur Verarbeitung von Kartoffeln dient, an und es hat sich gezeigt, dass im vorigen Jahr, wo ja zum Theil erfrorene Kartoffeln eingemaischt werden mussten, das Dämpfen derselben auch leichter von statten ging als durch die bisher üblichen 2 Einströmungen.

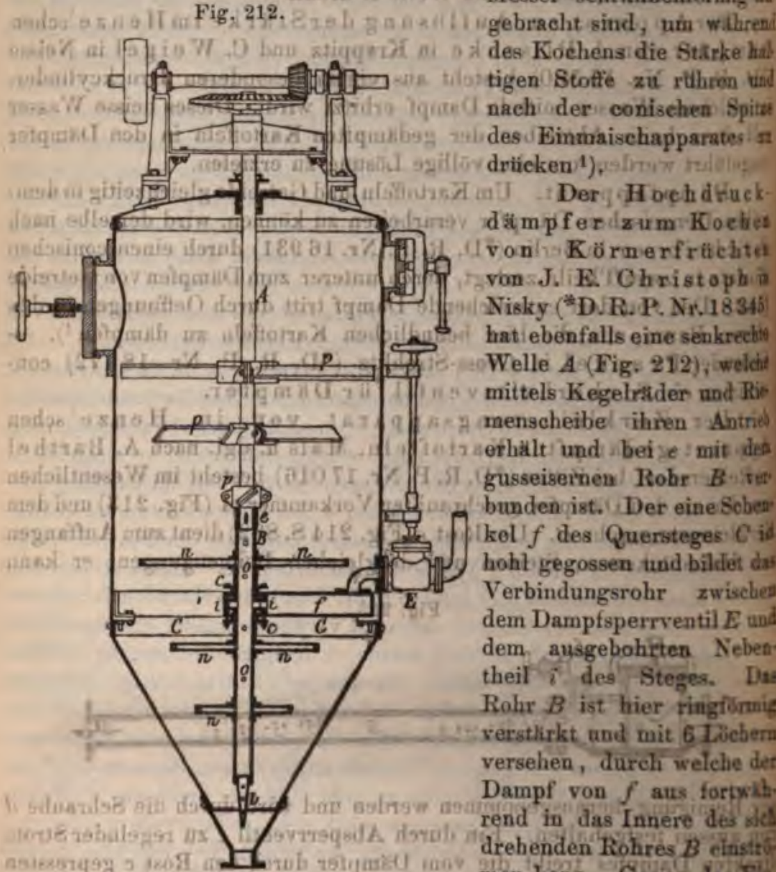
Nach Francke hat sich in Biesdorf herausgestellt, dass, wenn die Maische länger als gewöhnlich gedämpft wurde, die Saccharometeranzeige höher war, die Ausbeute an Spiritus dagegen schlechter. Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Körnerfrüchte wurde nun früher so ausgeführt, dass der fein gemahlene Mais oder Roggen bei 50° mit Malzauszug verzuckert und dann unter Hochdruck bei 4 At. mehrere Stunden erhitzt wurde. Die Resultate fielen aber so niedrig aus, dass zur Controle reine Kartoffelstärke in gleicher Weise behandelt wurde. Dabei stellte sich heraus, dass auf diese Weise etwa 5 Proc. durch den Hochdruck zerstört wurden, dass also der Zucker, den man vorher sorgfältig erzeugt hatte, bei dieser Temperatur verbrannt wurde, d. h. in Stoffe überging, welche nicht mehr gährungsfähig waren. Da nun jede Stärke haltige Substanz mehr oder weniger Zucker enthält und auf jeden Fall durch den Hochdruck die Stärke in Zucker übergeführt wird, wenn auch nur in geringer Menge, so ist immer eine gewisse Vorsicht anzuwenden, dass man die Temperatur bei diesem Dämpfen nicht zu sehr steigert; denn was vielleicht an Aufschliessung dadurch gewonnen wird, geht andererseits wieder verloren. Bei dem Riebe'schen Verfahren, wo bekanntlich der geschrotene Mais erst eine Verzuckerung erleidet, ehe er in den Dämpfer kommt, ist ganz besonders aufmerksam darauf zu machen. Die nach dem Verfahren von Wassmuss mit Salzsäure hergestellte Maische war Tinte ähnlich, die Saccharometeranzeige war 14, [illegible] kergehalt nur 7 Proc., ein

1) Zeitschrift f. [illegible]

Umstand, welcher nur dadurch erklärlich ist, dass der durch die Salzsäure im Dämpfer gebildete Zucker wieder verbrannt worden ist. Jedenfalls ist hier Vorsicht zu empfehlen und wird man bei nicht zu starkem Dämpfen jedenfalls reineren Spiritus erzeugen, wahrscheinlich auch bessere Ausbeute haben. — M. Delbrück bemerkt hierzu, dass ausgewachsener Roggen und erfrorene Kartoffeln ihres Zuckergehaltes wegen bei niedriger Temperatur gedämpft werden müssen (vgl. S. 874).

Der Hochdruckapparat von A. Wernicke in Halle (D. R. P. Nr. 17 894) ist mit einer senkrechten Hohlwelle versehen, an welcher Messer schraubenförmig angebracht sind, um während des Kochens die Stärke haltigen Stoffe zu rühren und nach der conischen Spitze des Einmaischapparates zu drücken[1]).

Fig. 212.



Der Hochdruckdämpfer zum Kochen von Körnerfrüchten von J. E. Christoph in Nisky (*D. R. P. Nr. 18345) hat ebenfalls eine senkrechte Welle A (Fig. 212), welche mittels Kegelräder und Riemenscheibe ihren Antrieb erhält und bei e mit dem gusseisernen Rohr B verbunden ist. Der eine Schenkel f des Quersteges C ist hohl gegossen und bildet das Verbindungsrohr zwischen dem Dampfsperrventil E und dem ausgebohrten Nebentheil i des Steges. Das Rohr B ist hier ringförmig verstärkt und mit 6 Löchern versehen, durch welche der Dampf von f aus fortwährend in das Innere des sich drehenden Rohres B einströmen kann. Gegen das Eindringen von Maischgut in diese Dampföffnungen ist das Rohr durch die beiden Stopfbüchsen c geschützt. Das untere Ende des Rohres B ist durch einen durchlöcher

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 247 S. *211.

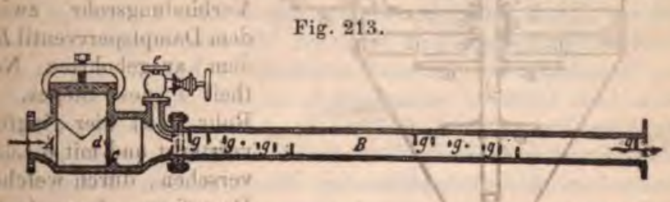
Hohlkegel *l* abgeschlossen, durch dessen Oeffnungen der Dampf in die Spitze des Dämpfers strömt und hier das Maischgut dämpft. Ausserdem sind am Rohr *B* Rührarme *n* angeschraubt, welche der Länge nach durchbohrt sind und ist die hohle Welle *B* an den entsprechenden Stellen mit kleinen Löchern versehen, so dass an jedem Rührarmende der Dampf frei ausströmen kann. Ferner befinden sich zwischen je 2 Rührarmpaaren in der Hohlwelle noch kleinere Dampföffnungen *o*. Auf der oberen Welle *A* sind mehrere aus Flacheisen hergestellte Rührarme *p* befestigt, welche vermöge ihrer schrägen Stellung die Körner stets nach oben zu treiben suchen, sobald sich die Welle *A* dreht.

Der Apparat zur Auflösung der Stärke im Henze'schen Dämpfer von J. Plischke in Krappitz und C. Weigel in Neisse (*D. R. P. Nr. 19 550) besteht aus einem besonderen Druckcylinder, in welchem Wasser mittels Dampf erhitzt wird. Dieses heisse Wasser soll dann beim Abtreiben der gedämpften Kartoffeln in den Dämpfer eingeführt werden, um eine völlige Lösung zu erzielen.

Dämpfapparat. Um Kartoffeln und Getreide gleichzeitig in demselben Henze'schen Dämpfer verarbeiten zu können, wird derselbe nach J. Scheibner in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 931) durch einen conischen Einsatz in zwei Theile zerlegt, deren unterer zum Dämpfen von Getreide dient. Der von dort entweichende Dampf tritt durch Oeffnungen in den oberen Raum, um die hier befindlichen Kartoffeln zu dämpfen [1]. — Gebrüder Prankel in Gross-Strehlitz (*D. R. P. Nr. 18 172) construirten ein Sicherheitsventil für Dämpfer.

Der Zerkleinerungsapparat von im Henze'schen Apparat gedämpften Kartoffeln, Mais u. dgl. nach A. Barthel in Reibersdorf bei Zittau (*D. R. P. Nr. 17 016) besteht im Wesentlichen aus der an den Dämpfer geschraubten Vorkammer *A* (Fig. 213) und dem Zerkleinerungsrohr *B*. Der Rost *c* (Fig. 214 S. 882) dient zum Auffangen von Holzstückchen, Steinen und dergleichen Beimengungen; er kann

Fig. 213.



zur Reinigung herausgenommen werden und wird durch die Schraube *d* von aussen festgehalten. Ein durch Absperrventil *e* zu regelnder Strom direkten Dampfes treibt die vom Dämpfer durch den Rost *c* gepressten Stoffe mit grosser Schnelligkeit gegen die vielen im Inneren des Rohres *B* angebrachten Schlagstäbe *g* (Fig. 215 S. 882), welche radial gestellt bis zur Achse des Rohres reichen und in gleicher Entfernung von einander in Form einer Spirallinie in den Man[illegible] Rohres *B* eingeschraubt sind.

1) Vergl. Dingl. [illegible] Journ[illegible]

Der Zerkleinerungsapparat für gedämpfte Kartoffeln von W. Reimann in Frankfurt a. d. Oder (*D. R. P. Nr. 18868) besteht aus einem gusseisernen Gehäuse mit Anschlussstutzen an den Dampfkochapparat und einem Eckenventil, welches durch ein Rohr zum Vormaischbottich führt. Der eine Schieber bildet eine volle Platte, während ein anderer Schieber rostförmig eingelegte Stahlmesser enthält.

Fig. 214.





Fig. 215.

Der Entleerungs- und Zerkleinerungsapparat von C. F. Mentz in Schilleningken, Ostpreussen (*D. R. P. Nr. 19169) hat den Zweck, den Henze'schen Dämpfer ohne Anwendung von Dampfdruck zu entleeren und gleichzeitig den Inhalt desselben zu zerkleinern. In den unteren Theil des Dämpfers wird zu diesem Zweck ein mit inneren Mahlzähnen versehenes, kegelförmiges Futter eingesetzt, an welchem die durch eine Schnecke entleerten Massen zerkleinert werden. — Zum Ausscheiden der Schalen, des Strohes und der Hülsen von den in einem Henze'schen Dämpfer gekochten Kartoffeln und Körnerfrüchten verwendet E. Maage in Landsberg (*D. R. P. Nr. 17950) ein trichterförmiges Sieb, über welchem sich ein Flügelkreuz dreht.

Zur Bereitung von Maische für Brennereien und Brauereien werden nach N. J. Galland in Paris (*D. R. P. Nr. 15279) die Apparate *A* und *B* (Fig. 216 und 217 S. 883) durch Oeffnung *M* mit der nöthigen Menge Wasser von 40 bis 45° und dem zu verzuckernden Schrot oder Getreide gefüllt. Die Oeffnung *M* wird geschlossen, die Mahlpumpe im Rohr *Y* von der Riemenscheibe *H* aus in Gang gesetzt, damit die Körner zerkleinert und rasch mit dem Wasser gemischt werden. Gleichzeitig werden die Maischapparate durch Oeffnen des Ventiles *L* mit dem Condensator *C* verbunden, in welchem mittels einer Luftpumpe ein entsprechend starkes Vacuum erhalten wird. Ist nach einigen Minuten die Luft im Maischapparat genügend verdünnt, so beginnt die im Schrot enthaltene Luft reichlich auszuströmen, so dass dadurch angeblich ein heftiges Aufwallen entsteht, welches das beste mechanische Rührwerk ersetzen soll, und gleichzeitig das Schrot weit besser genetzt wird, sobald man nun wieder den atmosphärischen Druck zulässt. Die Luft wird dann abermals verdünnt und durch Oeffnen des Ventiles *E* am Dampfexpansionsapparate *D*, welches das direkten oder Abgangs-Dampf führende Rohr *G* mit dem durchlöcherten Schlangenrohre *K* verbindet, wird die Masse zum Kochen gebracht, während durch die Luftpumpe ein Vacuum von 68 Centim. erhalten wird, damit die Flüssigkeit bei 45° kocht. Durch Regulirung der beiden Hähne *L* und *E* wird dann die Temperatur allmählich bis 63° im Expansionsapparat *D* gesteigert, womit 61° im Kessel erreicht werden. Gleichzeitig muss im Condensator ein Vacuum von 59 Centim. hergestellt werden. Um bei Verwendung von Mais und

ähnlicher, eine Temperatur von 80 bis 85° bedürfender Körner die Vernichtung der darin enthaltenen Fermente zu verhüten, muss das Schrotmehl vorläufig mit nicht über 50° warmem Wasser begossen werden; dieses Wasser löst alle diastasischen Fermente auf und durch Abzug

Fig. 216.

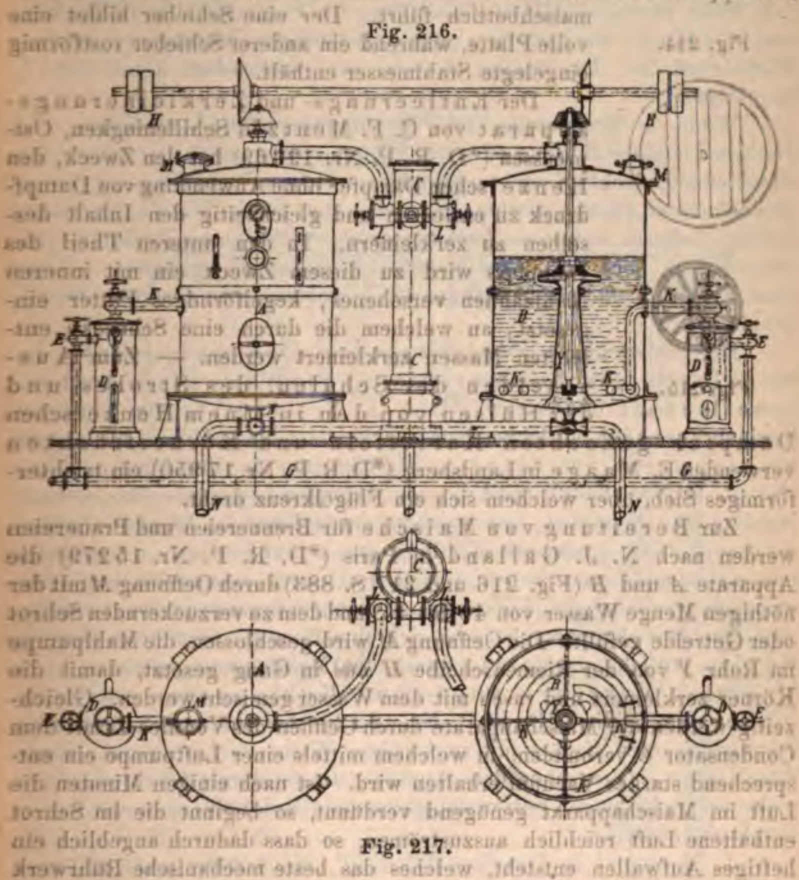


Fig. 217.

desselben bleibt ein Niederschlag zurück, worin blos Stärke und unlösliche Theile enthalten sind. Die ganze Masse wird hiernach auf 60° gebracht, um zuvörderst die weiche Maisstärke flüssig zu machen. Da diese flüssige Stärke, ohne sich zu verändern, ziemlich hohe Temperaturen vertragen kann, so wird die Temperatur stufenweise, je nach den Getreidearten, bis 80 und 85° gesteigert, um unter Mitwirkung der Mahlpumpen auch die weniger löslichen Stärken flüssig zu machen. Ist nun die vollständige Auflösung beendet, so wird die Temperatur der Masse mittels des Vacuums auf 60° zurückgebracht, dann die Lö[illegible] diastasischen Fermente in den Maischapparat zurückgeführt. [illegible] werden gewöhnlich vor der Quetschung unter [illegible]gekocht.

Um die darin enthaltenen diastasischen Reductionsfermente zu erhalten, werden dieselben vor deren Verwandlung in Teig mittels expandirten Dampfes auf 60 bis 70° gekocht. Diese Temperatur genügt zur Auflösung der darin enthaltenen, von Natur mit Wasser gesättigten Stärke, doch nicht zur vollständigen Vernichtung der Fermente, deren Erhaltung nach Galland zur Erzielung einer vollständigen Gährung von grösster Wichtigkeit ist. Die fertige Maische wird schliesslich durch Rohr *N* abgelassen.

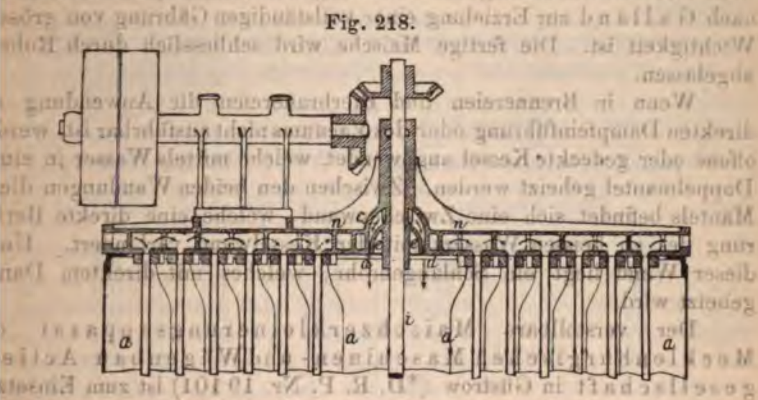
Wenn in Brennereien und Bierbrauereien die Anwendung der direkten Dampfeinführung oder des Vacuums nicht ausführbar ist, werden offene oder gedeckte Kessel angewendet, welche mittels Wasser in einem Doppelmantel geheizt werden. Zwischen den beiden Wandungen dieses Mantels befindet sich eine Zwischenwand, welche eine direkte Berührung des zu heissen Wassers mit der Kesselwand verhindert. Unter dieser Wand liegt ein Schlangenrohr, welches mit direktem Dampf geheizt wird.

Der verstellbare Maischzerkleinerungsapparat der Mecklenburgischen Maschinen- und Wagenbau-Actiengesellschaft in Güstrow (*D. R. P. Nr. 19101) ist zum Einsetzen in einen Vormaisch bottichbestimmt. — Bei dem Maisch-, Kühl- und Mahlapparat von Gaul u. Hoffmann in Frankfurt a. d. O. (*D. R. P. Nr. 18009) wird die vom Dämpfer kommende Masse einem Mahlapparat zugeführt, von welchem ein Gebläse die Dämpfe absaugt. In dem Bottich erfolgt die Kühlung durch Kupferrohre, welche oben und unten an Armen befestigt sind und durch entsprechende Räderanordnung im entgegengesetzten Sinne an einander vorbei bewegt werden. Auf dem Maischapparat befindet sich eine Pumpe, welche die Maische aus dem Bottich ansaugt und durch den Mahlapparat drückt. — Der Maisch-, Verzuckerungs- und Kühlapparat von H. F. Eckert in Berlin (*D. R. P. Nr. 19129) besteht aus einem runden schmiedeeisernen Gefäss mit senkrechter Welle, welche unten Mischflügel trägt. Quer über dem Apparate liegen durch Scheidewände in mehrere Abtheilungen getrennte, gusseiserne Hohlbalken, in welche das Kühlwasser eintritt.

J. Hampel in Dresden (*D. R. P. Nr. 16034 u. 18215) hat seinen Maisch- und Kühlapparat mit Mischrad und Ventilator abermals zu verbessern gesucht (vgl. J. 1881. 809). Die Maischmühle (Fig. 218 S. 885) hat cylindrische Mahlflächen, welche gegen einander nicht verstellt werden, sondern gleich den für die Zerkleinerung des Maischmaterials erforderlichen geringen Zwischenraum besitzen. Die feststehende Mahlfläche wird von der Verlängerung des halbkugelförmigen Gehäuses *c* im Kanalbalken *n* gebildet. Der bewegliche Theil der Maischmühle besteht aus einem halbkugelförmigen, an der Welle *i* befestigten und von dieser bewegten Läufer *e*, welcher nach oben und unten cylindrisch verlängert ist; die untere cylindrische Verlängerung bildet die bewegliche Mahlfläche. — Die feststehende ringförmige Mahl-

che d (Fig. 219) ist unter dem mit Reinigungsöffnung k versehenen lbkugelförmigen Gehäuse c an dem Kanalbalken n befestigt; der sserhalb der Mahlfläche befindliche cylindrische Rand bewirkt das ıkrechte Eintreten des zerkleinerten Maischmaterials in das Gehäuse a.

Fig. 218.



er bewegliche Theil der Maischmühle steht aus einem scheibenförmigen ufer e, welcher mittels Stellschraube f ıd Stellring g an der Welle i befestigt ird.

Fig. 219.

Der Maischbottich von Ch. ery in Zweibrücken (*D. R. P. Nr. 739 u. 17898) bildet jetzt 3 Kanäle, dass eine grosse Menge Maische mit ner kleinen Trommel bei verhältniss- ässig geringem Kraftaufwand verarbei- t werden kann.

Maischapparate wurden ferner ıgegeben von H. Heckel in Naila D. R. P. Nr. 15419), — G. Simony Königsberg (*D. R. P. Nr. 15898) ıd U. Urban in Mocker (*D. R. P. r. 18869).

Die Verarbeitung von Mais mit dem Hochdruckverfahren gl. J. 1881. 814), unter Verwendung des Entschälers von Bohm . 1881. 808) gibt nach J. Addens[1]) sehr gute Resultate. Die usbeute betrug durchschnittlich von 90440 Kilogrm. Mais, welche m 29. October 1881 bis 1. Januar 1882 verarbeitet wurden, für Kilogrm. Mais 35,8 Proc., das Malz zu 28 Proc. berechnet, von 55080 ilogrm. Mais vom 1. Januar bis 21. Janua[illegible] ...oc., und sogar in ner Woche von 22440 Kilogrm Mais 37

1) Zeitschrift f. Spiritusind[illegible]

J. Scheibner[1]) hat mit dem Maischapparat von Pauksch (J. 1880. 665) gute Resultate erhalten. Bei Verwendung von 3550 Kilogrm. Chilikartoffeln und 150 Kilogrm. Malz wurde 3 Tage lang mit Krücken, die folgenden 3 Tage mit dem Pauksch'schen Apparat gemaischt:

Stärkegehalt der Kartoffeln	Temperatur			Saccharom.-Anzeige		Säure von 20 Kubikcentim. reifer Maische	Spiritus-Ausbeute für den Liter Maische
	höchste des Maischens	beim Abstellen	höchste Erwärmung	der süssen Maische	der reifen Maische		
Proc.	Grade Reaumur			Grade Saccharom.		=ccm Natr.	Proc.
15	50	12½	26	17	1,2	0,9	8,61
15	50	12	26	17,5	1,2	0,8	8,60
15,2	51	12	26½	17,5	1	0,8	8,58
15,2	49	12	26½	18,3	0,7	0,7	9,08
14,8	49	12	26½	18,5	0,8	0,7	9,10
15	49	12½	27	18,5	0,7	0,8	9,08

Die Kühlfähigkeit und der Wasserverbrauch des Pampe'schen Maisch- und Kühlapparates[2]) ist nach G. Heinzelmann und M. Delbrück[3]) sehr günstig.

Der Kühlapparat für Brennereimaische von F. Kroehl in Allstedt (*D. R. P. Nr. 17942) wird aus einer Anzahl ausgehöhlter Scheiben gebildet, welche übereinander um eine mit Rührarmen versehene Welle angeordnet sind. Die hohlen Scheiben bestehen aus zwei Abtheilungen, von denen die obere zur Aufnahme der zu kühlenden Maische, die untere zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit dient. — Auch J. Klude in Berlin (*D. R. P. Nr. 16450), — Ch. Clinch in St. Davids-Hill (*D. R. P. Nr. 17651) und G. Calberla in Hirschfeld (*D. R. P. Nr. 18157) haben Kühlapparate angegeben.

Der Verdunstungs-, Maisch- und Kühlbottich von A. F. Gontart in Mockau (D. R. P. Nr. 17935) besteht aus einer abgerundeten Wanne mit einer Welle, auf welcher 11 schraubenförmig gebogene Scheiben festgekeilt sind, die bis fast zur Hälfte in die Maische eintauchen und sich in der Minute 16mal umdrehen, während mittels eines Gebläses Luft durch den Apparat hindurchgesaugt wird, um die Verdunstung zu begünstigen. Der Apparat ist nach Versuchen von M. Stenglein[4]) sehr wirksam.

Bei Versuchen über die Verzuckerung mit Malz fand Petzold[5]), dass bei Anwendung eines vorher auf 61° erwärmten Malz-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 505.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1881 S. *235; Dingl. polyt. Journ. 234 S. *123.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 212.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 330.
5) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 127.

auszuges 30 bis 40 Proc. weniger Zucker gebildet wurde als bei der normalen Verzuckerung. Bei vorheriger Erwärmung auf 50° wurde der Unterschied sehr gering, so dass der schädliche Einfluss erst über 50° beginnt. Ob man den Malzauszug auf einmal zur Stärke gab, oder ihn allmählich zusetzte, hatte auf die Verzuckerung keinen Einfluss, ebenso wenig ob man die ganze Diastasemenge zur ganzen Stärkemenge gab, oder die Diastase auf einen Theil der Stärke einwirken liess und nach der Verzuckerung dann diese Flüssigkeit dem Stärkerest hinzufügte. — Nach M. Delbrück kommt es bei Anwendung des Henze'schen Dämpfers nur darauf an, dass die höhere, schädlich wirkende Temperatur eine möglichst kurze Zeit dauert. Bläst man von vorn herein so scharf aus, dass sofort beim Beginn die Temperatur von 59 bis 61° erreicht wird, und hält man während der ganzen Dauer des Ausblasens diese Temperatur fest, so wird kein günstiges Gährungsresultat erzielt. Es genügt also keineswegs, wenn man beim Maischen die Temperatur von 61° nicht überschritten hat, da man trotzdem schlecht gearbeitet haben kann, sondern man muss von 50° an langsam mit der Temperatur steigen und mit 61° enden. Wenn man dagegen mit dem Hollefreund'schen Apparat arbeitet, wo das Malz auf einmal mit der ganzen Stärke zusammengemischt wird, so geschieht die Erwärmung in Gegenwart grosser Mengen Zucker und ist dann für die Diastase weniger schädlich, als wenn sie in Gegenwart von Wasser geschieht. Wenn man beim Henze'schen Apparat von vorn herein das ganze Malz zugibt und nun die Temperatur durch wenig heisse Kartoffelmasse steigert, dann geschieht die Erwärmung in Gegenwart von wenig Zucker und in diesem Falle scheint die Diastase geschädigt zu werden. Salzsäure führt Stärke leichter in Zucker über als Malz. Man hat in Biesdorf verschiedene Versuche nach dem Verfahren von Wassmuss ausgeführt, und zwar wurde ein kupferner Apparat aufgestellt, in welchem die Ueberführung der Stärke der Kartoffeln in Zucker durch Salzsäure geschieht. Dabei hat sich herausgestellt, dass allerdings die Ueberführung eine sehr schnelle und vollständige ist und dass die dabei erzeugte, sehr dunkel aussehende Schlempe dem Vieh nicht nachtheilig ist, da die Salzsäure mit Soda neutralisirt wird. Der Versuchsapparat war jedoch zu klein, so dass die gewonnene Maische nicht die für unser Steuersystem nothwendige Concentration hatte. Es darf nicht zu viel Salzsäure angewendet werden, da das gebildete Kochsalz hemmend auf die Gährthätigkeit der Hefe wirkt (vgl. J. 1881. 813).

Die Vergährbarkeit von Holzmaischen wurde von C. Hoffmann[1]) untersucht. Darnach scheint die Holzmaische einen die Hefe tödtenden Stoff zu enthalten, und die Vermuthung liegt nahe, dass die bedeutende Menge Schwefelsäure, welche von dem Verzuckerungsprocess in der Maische zurückbleibt, in erster Linie die Schuld an den unbefriedigenden Resultaten trägt.

1) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 18

Um bei der Probenahme von Maischen richtige Saccharometeranzeigen und Alkoholbestimmungen zu erhalten, empfiehlt M. Delbrück[1]) die Verwendung eines neuen Filtrirapparates. Derselbe besteht aus 4 kupfernen Cylindern von 10 Centim. Durchmesser und 45 Centim. Höhe, welche an einem Holzrahmen neben einander aufgehängt sind, von demselben jedoch leicht abgenommen werden können. Zu diesem Zweck ist jeder Cylinder mit einem Henkel versehen, der zwei Schlitzlöcher enthält. Correspondirend mit diesen Löchern befinden sich an den wagerechten Holmen des Holzrahmens, der auf einer Fussplatte steht, für jeden Cylinder zwei Haken. Jeder Cylinder hat unten einen Abflusshahn, durch den das Filtrat in die darunter gestellten Bechergläser oder Cylinder abgelassen werden kann. Die in den Cylindern herabhängenden Filtrirbeutel sind oben an je 4 Stiften befestigt, welche sie während des Füllens am Herabfallen verhindern. Nach beendigter Füllung werden die Cylinder ausserdem mit kupfernen Deckeln verschlossen, welche die Beutel festklemmen und dabei die Maische gegen die Luft absperren. Die Benutzung des Apparates geschieht in der Weise, dass nach Einhängung des Beutels und Füllung desselben mit Maische, der Deckel aufgesetzt und nun bei geschlossenem Hahn der Apparat sich selbst überlassen bleibt. Nach einigen Minuten lässt man mittels des Hahnes das Filtrat ab und beobachtet in einem Glascylinder, ob dasselbe klar ist. Findet sich noch eine Trübung, so zieht man nach einigen Minuten wiederum eine Probe, bis endlich sich ein ganz klares Filtrat zeigt. Alsdann lässt man die Maische ruhig filtriren, und zapft die Proben zu den verschiedenen Untersuchungen ab. Bezügliche Versuche ergaben, dass bei den betreffenden Bestimmungen ein Filtrat erzielt werden muss, welches vollkommen klar ist; trübe Filtrate geben die Saccharometeranzeige zu hoch an. Die Filtration soll unter Verhinderung jeglicher Verdunstung vorgenommen werden; d. h. die Proben müssen vor dem Filtriren abgekühlt werden und während des Filtrirens muss die Luft vollständig abgeschnitten sein. Der neue Apparat, welcher die Abkühlung der Probe überflüssig macht, ermöglicht es, diese Bedingungen vollständig zu erfüllen.

M. Märcker[2]) bespricht die Bestimmung des Raffinationswerthes des Rohspiritus. Bei Anwendung eines bestimmten Rohstoffes entsteht regelmässig ein Rohspiritus von ganz bestimmtem Charakter, den man schon durch den Geruch und Geschmack erkennen kann, so dass die Rohstoffe einen sehr erheblichen Einfluss auf die Bildung der Nebenprodukte haben, welche bei der Raffination ausgeschieden werden müssen. So enthält der Melassenspiritus sehr grosse Mengen Aldehyd, während Roggenspiritus wenig Aldehyd, aber mehr Amylalkohol enthält. Ferner ist die Art und Weise der Behandlung der Rohstoffe in den Brennereien von ganz erheblichen Einfluss auf die

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. *459.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 87 und 113.

Zusammensetzung des erzielten Spiritus. Maisspiritus, welchen man bei niedrigem Druck und kurzer Dämpfung erzeugt, ist bei weitem reiner als der bei hoher Temperatur und langer Dämpfung hergestellte, weil sich im letzteren Falle wahrscheinlich Fettsäureäther bilden. Auch die Hefe ist von wesentlichem Einfluss auf die Natur des entstehenden Produktes. Brefeld zeigte, dass die lebenskräftigste, best ernährte Hefe auch einen Alkohol von fast völliger Reinheit erzeugen kann, fast ohne die Bildung von Fuselöl oder sonstigen homologen Alkoholen, welche zwischen dem Fuselöl und dem Aethylalkohol stehen und für die Raffination die allergefährlichsten Beimengungen des Rohspiritus bilden. Wir wissen, dass, je mehr eine Hefe kränkelt und sich dem Absterben nähert, um so weniger Alkohol sie zu erzeugen im Stande ist und in um so grösserer Menge die erwähnten Nebenprodukte auftreten, so dass man schon an dem Geruch des Destillats, welches durch eine kräftige, gut ernährte, vollkommen ausgebildete, junge Hefe erzeugt wurde, gegenüber einer Hefe, welche kränkelt, die Natur der Hefe erkennen muss, ob sie gut ernährt war, oder ob Fehler bei der Entwickelung der Hefe stattfanden. Märcker fand ferner, durch Untersuchung verschiedener Spiritusproben, dass in denjenigen Brennereien, welche schlecht ziehen, niemals ein guter Spiritus erzeugt wird, dass unter schlechten Verhältnissen erzeugter Spiritus auch sehr geringwerthig ist. Je vollkommener dagegen der Verlauf der Gährung, je besser der Betrieb der Brennerei ist, um so reiner und werthvoller ist auch das Produkt. Es gilt nun ein Verfahren anzubahnen, den Spiritus von dem Raffinadeur nach seinem Raffinationswerth bezahlen zu lassen, denjenigen Brennereien, welche gut arbeiten, den Vortheil, welchen sie durch die gute Leitung ihres Betriebes haben, auch wirklich voll zu Gute kommen zu lassen. Hierzu ist aber ein Verfahren nöthig, um den Reinheitsgrad des Rohspiritus ebenso leicht schätzen zu können als etwa den sogenannten Quotienten des Zuckers. Das einzige Mittel, welches Märcker bis jetzt hat auffinden können, um die Verunreinigungen zu trennen, ist die fractionirte Destillation. Es wird sich nun darum handeln, durch Untersuchungen, welche Hand in Hand mit dem Spiritusraffinadeur ausgeführt werden müssen, nachzuweisen, wie gross der Raffinationswerth eines Spiritus ist, welcher nach einer im Laboratorium vorgenommenen Fraction bestimmte Produkte gibt. Er hat ferner versucht, die Nebenprodukte durch verschiedene Stoffe abzuscheiden oder nach verschiedenen Verfahren zu schätzen. Das Destilliren über Fett erwies sich als völlig unbrauchbar; auch mittels Chlorcalcium konnte kein völlig reiner Aethylalkohol erzielt werden. Farbstoffe, welche nicht im Alkohol, wohl aber in den fuselartigen Stoffen löslich sind, konnten nicht gefunden werden, weil die Eigenschaften der dem Aethylalkohol folgenden Alkohole jenem so nahe stehen, dass sie fast das gleiche Lösungsvermögen haben. Nur das in Frankreich längst eingeführte Savalle'sche Diaphanometer kann anscheinend wenigstens zur oberflächlichen Beurtheilung des Werthes des Rohspiritus verwendet werden. Kocht man nämlich reinen

alkohol mit Schwefelsäure, so färbt er sich nicht, während die Verunreinigungen desselben gelbe bis braune Färbungen erzeugen. Savalle hat dem entsprechend eine Farbenscale aufgestellt, um danach die Menge der Verunreinigungen schätzen zu können. Bis jetzt stimmen die Destillationsversuche mit dem Savalle'schen Verfahren annähernd überein. Man wird damit zwar nicht ohne weiteres den Raffinationswerth des Spiritus feststellen können; wohl aber kann man unterscheiden, ob man es mit einem reinen oder verunreinigten Spiritus zu thun hat. — Pampe hat gefunden, dass es vorzugsweise auf die physikalische Mischbarkeit dieser Verunreinigungen mit dem Aethylalkohol ankommt. So ist z. B. Aldehyd ganz besonders mischbar mit Aethylalkohol, verschlechtert daher den Werth des Rohspiritus mehr, während sich Amylalkohol leicht abscheiden lässt. Kartoffelspiritus, welcher vorzugsweise Amylalkohol enthält, wird daher besser bezahlt als Maisspiritus und Melassespiritus. — Die Frage, ob ein aus Roggen unter Mitverwendung von Mais hergestellter Spiritus als Kornspiritus verkauft werden dürfe, wird von M. Märcker u. A. dahin beantwortet, dass Kornspiritus lediglich aus Roggen hergestellt werden soll, ein Zusatz von Maisspiritus aber als Fälschung anzusehen sei. Dagegen heisst in Amerika der Maisspiritus officiell Kornsprit[1]).

M. Delbrück behandelt die Maischdestillir- und Rectificationsapparate. Während man früher zur Fertigstellung von 2 Maischungen etwa 10 Stunden gebrauchte, werden jetzt 3 Maischen bequem in 7 Stunden fertig gestellt. Es muss demnach auch die Leistungsfähigkeit der Destillirapparate erhöht werden, da man nur während des Maischens abgehenden Dampf hat. Ein Blasenapparat in Biesdorf, welcher früher nur 400 bis 500 Liter in der Stunde verarbeitete, wurde durch Weigel dahin umgeändert, dass seine Leistungsfähigkeit auf stündlich 700 bis 800 Liter stieg. Dennoch ist es fraglich, ob es nicht vortheilhafter wäre, die alten periodisch arbeitenden Apparate durch ununterbrochen wirkende zu ersetzen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Dampfverbrauch verschiedener Apparate in der Weise festgestellt, dass die Wärmemenge bestimmt wurde, welche in Maische und Kühlwasser beim Abfluss mehr enthalten war als beim Zufluss. Gewisse

---

1) Nach einer anderen Angabe (Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 256) ist dieses nicht der Fall; Corn heisst eben Mais. Roggenspiritus kommt dort gar nicht in den Handel, sondern nur fertiger Roggenbranntwein; überhaupt unterscheidet man im Allgemeinen folgende Branntweine oder Whiskys: Whisky, ohne nähere Bezeichnung; darunter ist immer Maisbranntwein zu verstehen, hergestellt mit etwa 18 Proc. Roggen und Malz; billigste Sorte. Bourbon whisky, d. h. Maisbranntwein, hergestellt mit etwa 30 Proc. Roggen und Malz; theurer. Rye whisky, d. h. Roggenbranntwein, also hergestellt aus Roggen und Malz, häufig wird auch noch etwas Mais dazu verwendet; noch theurer. Sour mash whisky oder auch Kentuky whisky, weil er in Kentuky hergestellt wird; sour mash = saure Maische; es ist die beste und theuerste Sorte. Für diesen Whisky wird fast ausschliesslich mit der Hand gemaischt (trägt deshalb auch immer die Etiquette: hand made) und in ganz kleinen Bottichen zur Gährung gestellt.

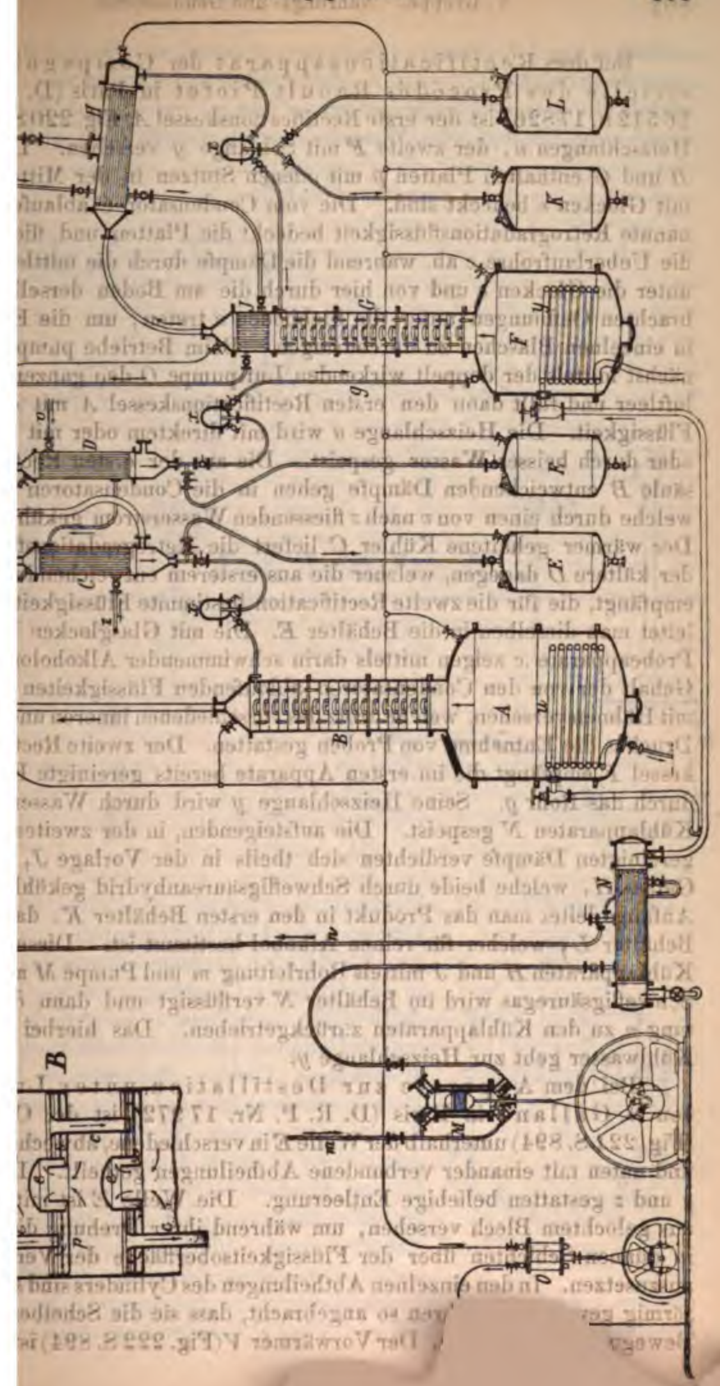
Anhaltspunkte erhält man bereits aus der Vermehrung der Schlempe, einschliesslich des Lutterwassers, da diese um so grösser ist, je mehr Dampf verbraucht wurde. Für 100 Liter Maische gab an Schlempe und Lutterwasser ein hölzerner Blasenapparat 125 Liter, der von Weigel veränderte Blasenapparat 135 bis 139 Liter, der continuirliche Apparat von Ilges bei Erzielung von 90procentigem Alkohol 118 Liter Schlempe, der von Christoph bei 86procentigem Alkohol 113 Liter und ein von Bohm gelieferter Colonnenapparat 116,5 Liter Schlempe. Die ununterbrochen arbeitenden Apparate stellen sich demnach wesentlich günstiger als die älteren Construktionen. Der erwähnte hölzerne Blasenapparat gebrauchte für 100 Liter Maische 272 Liter Wasser, welches mit 47⁰ abfloss, der Weigel'sche Apparat 134 und 179 Liter Wasser mit 69 und 65⁰, entsprechend einem Wärmeverbrauch gleich 6,4 und 5,8 Kilogrm. Kohlen. Der Apparat von Ilges gebraucht für 100 Liter Maische 95 Liter Wasser mit 65⁰ Erwärmung, entsprechend 4,4 Kilogrm. Kohlen, der von Christoph 116 Liter mit 48⁰, entsprechend 4,2 Kilogrm. Kohlen und der von Bohm 76 Liter Wasser mit 62,5⁰ Erwärmung oder 4 Kilogrm. Kohlen. Die ältere Construktion des continuirlichen Colonnenapparates erfordert demnach den geringsten Dampfverbrauch. Die neueren Construktionen von Christoph und Ilges haben eben das Bestreben, den Apparat möglichst einfach zu gestalten und gerade aufzubauen, während die ältere Construktion den unförmlichen Dephlegmator anwendet. In diesem wird aber die Maische kostenfrei durch die Wärme vorgewärmt, welche doch so wie so den Spiritusdämpfen entzogen werden muss. Den neueren Apparaten fehlen diese Vorwärmer, sie gebrauchen daher auch mehr Dampf; dagegen stellen sie sich in der Anschaffung billiger als die älteren Apparate. Sehr empfehlenswerth ist bei diesen Apparaten die Anbringung eines Dampfregulirventiles. Die Frage, ob eiserne oder kupferne Destillirapparate anzuwenden sind, wird von verschiedenen Seiten dahin beantwortet, dass sich die gusseisernen Apparate sehr gut halten, wenn nur dafür gesorgt wird, dass der Dampf nicht direkt gegen eine Fläche eintritt, damit nicht die sich abscheidende, schützende Graphitschicht entfernt wird. Uebrigens werden auch die kupfernen Apparate angegriffen, wenn sie auch etwas widerstandsfähiger gegen saure Maische sind als eiserne.

Der Maischdestillirapparat von W. Ostrowski in Posen (*D. R. P. Nr. 18219) wird von zwei aus Ringen zusammengesetzten gusseisernen Mänteln gebildet, welche zwischen sich eine Schnecke einschliessen. Die zugeführte Maische durchläuft den spiralförmigen Kanal und wird mittels zugeleiteten Dampfes erwärmt. Die Alkoholdämpfe gehen durch das mittlere Rohr nach unten und steigen durch zwei Schichten Glaskugeln, an denen sie die Beimengungen absetzen sollen, nach oben, um nach dem Condensator abgeleitet zu werden. Die von den Glaskugeln ablaufende Flüssigkeit wird noch einmal im Lutterraum durch Dampf destillirt [1].

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 247 S. *372.

Bei dem Rectificationsapparat der Compagnie industrielle des Procédés Raoult Pictet in Paris (D. R. P. Nr. 16512 u. 17826) ist der erste Rectificationskessel *A* (Fig. 220 S. 893) mit Heizschlangen *u*, der zweite *F* mit Schlange *y* versehen. Die Säulen *B* und *G* enthalten Platten *p* mit offenen Stutzen in der Mitte, welche mit Glocken *e* bedeckt sind. Die vom Condensator *C* ablaufende sogenannte Retrogradationsflüssigkeit bedeckt die Platten und fliesst durch die Ueberlaufrohre *c* ab, während die Dämpfe durch die mittleren Rohre unter die Glocken *e* und von hier durch die am Boden derselben angebrachten Oeffnungen unter die Siebböden *s* treten, um die Flüssigkeit in einzelnen Bläschen zu durchdringen. Beim Betriebe pumpt man zunächst mittels der doppelt wirkenden Luftpumpe *O* den ganzen Apparat luftleer und füllt dann den ersten Rectificationskessel *A* mit der rohen Flüssigkeit. Die Heizschlange *u* wird mit direktem oder mit Abdampf, oder durch heisses Wasser gespeist. Die aus der ersten Rectificationssäule *B* entweichenden Dämpfe gehen in die Condensatoren *C* und *D*, welche durch einen von *v* nach *z* fliessenden Wasserstrom gekühlt werden. Der wärmer gehaltene Kühler *C* liefert die Retrogradationsflüssigkeit, der kältere *D* dagegen, welcher die aus ersterem entweichenden Dämpfe empfängt, die für die zweite Rectification bestimmte Flüssigkeit; anfangs leitet man dieselben in die Behälter *E*. Die mit Glasglocken bedeckten Probeapparate *x* zeigen mittels darin schwimmender Alkoholometer den Gehalt der von den Condensatoren ablaufenden Flüssigkeiten und sind mit Hähnen versehen, welche trotz des verschiedenen inneren und äusseren Druckes die Entnahme von Proben gestatten. Der zweite Rectificationskessel *F* empfängt die im ersten Apparate bereits gereinigte Flüssigkeit durch das Rohr *g*. Seine Heizschlange *y* wird durch Wasser aus den Kühlapparaten *N* gespeist. Die aufsteigenden, in der zweiten Säule *G* gereinigten Dämpfe verdichten sich theils in der Vorlage *J*, theils im Gefäss *H*, welche beide durch Schwefligsäureanhydrid gekühlt werden. Anfangs leitet man das Produkt in den ersten Behälter *K*, dann in den Behälter *L*, welcher für reinen Alkohol bestimmt ist. Dieses von den Kühlapparaten *H* und *J* mittels Rohrleitung *m* und Pumpe *M* angesaugte Schwefligsäuregas wird im Behälter *N* verflüssigt und dann durch Leitung *n* zu den Kühlapparaten zurückgetrieben. Das hierbei erhaltene Kühlwasser geht zur Heizschlange *y*.

Bei dem Apparate zur Destillation unter Luftleere von N. Galland in Paris (D. R. P. Nr. 17972) ist der Cylinder *C* (Fig. 221 S. 894) unterhalb der Welle *E* in verschiedene, abwechselnd oben und unten mit einander verbundene Abtheilungen getheilt. Die Hähne *g* und *z* gestatten beliebige Entleerung. Die Welle *E* ist mit Scheiben aus gelochtem Blech versehen, um während ihrer Drehung die Maische in dünnen Schichten über der Flüssigkeitsoberfläche der Verdampfung auszusetzen. In den einzelnen Abtheilungen des Cylinders sind schlangenförmig gewundene Röhren so angebracht, dass sie die Scheiben an ihrer Bewegung nicht hindern. Der Vorwärmer *V* (Fig. 222 S. 894) ist mit Heiz-



schlangen q und Verdampfungsscheiben x versehen. Der mit einem Rohrsysteme versehene Cylinder L (Analyseur) und Condensator M werden mittels Pumpen r und Calorisatoren l und m, welche nach Bedarf durch Rohre y mit Dampf oder Wasser versehen werden, auf gleichmässiger

Fig. 221.

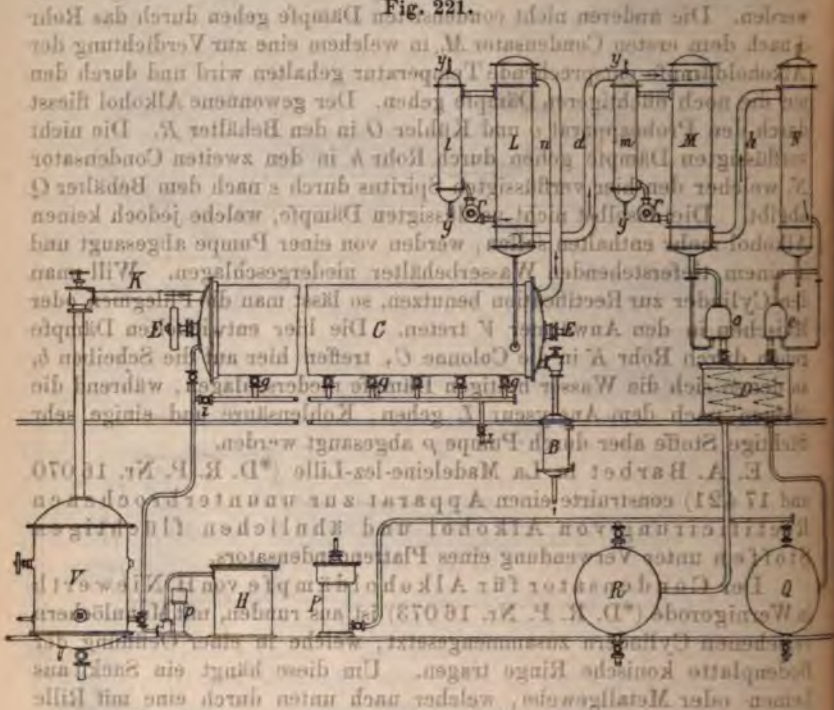




Fig. 222.

Temperatur erhalten. Nachdem nun mittels Pumpe P die Luft ausgepumpt ist, werden die zu destillirenden Maischen durch Vorwärmer B in den Cylinder C gesaugt, um aus der letzten Abtheilung desselben, von Alkohol befreit, mittels Pumpe p nach dem Behälter H gebracht zu werden. Um die Maischen zu erwärmen, lässt man durch die Schlangen c nach Bedarf Dampf oder warmes Wasser gehen, oder lässt durch Rohr K direkt Dampf eintreten. Dieser Dampf durchzieht den Cylinder im entgegengesetzten Sinne zur Maische, indem er an den Scheiben vorbei und durch dieselben streicht, wobei ihm diese Scheiben die Maische in dünnen Schichten zur Verdampfung entgegenbringen. Nachdem der Dampf sich auf diese Weise mit Alkohol beladen hat, tritt er am Ende

lurch das Rohr *n* in den Analyseur *L* ein. Da der Dampf auf einer Temperatur gehalten wird, welche etwas höher ist als die Condensation ler Alkoholdämpfe, so werden hier nur die Wasserdämpfe und die der chweren Oele verdichtet werden, welche dann durch das unten angerachte Rohr nach der ersten Abtheilung in die Colonne zurückgebracht verden. Die anderen nicht condensirten Dämpfe gehen durch das Rohr *l* nach dem ersten Condensator *M*, in welchem eine zur Verdichtung der Alkoholdämpfe entsprechende Temperatur gehalten wird und durch den ur die noch flüchtigeren Dämpfe gehen. Der gewonnene Alkohol fliesst lurch den Probeapparat *o* und Kühler *O* in den Behälter *R*. Die nicht erflüssigten Dämpfe gehen durch Rohr *h* in den zweiten Condensator V, welcher den hier verflüssigten Spiritus durch *e* nach dem Behälter *Q* bgibt. Die daselbst nicht verflüssigten Dämpfe, welche jedoch keinen Alkohol mehr enthalten sollen, werden von einer Pumpe abgesaugt und n einem tieferstehenden Wasserbehälter niedergeschlagen. Will man len Cylinder zur Rectification benutzen, so lässt man die Phlegmen oder Maischen in den Anwärmer *V* treten. Die hier entwickelten Dämpfe ehen durch Rohr *K* in die Colonne *C*, treffen hier auf die Scheiben *b*, n denen sich die Wasser haltigen Dämpfe niederschlagen, während die ibrigen nach dem Analyseur *L* gehen, Kohlensäure und einige sehr lüchtige Stoffe aber durch Pumpe *p* abgesaugt werden.

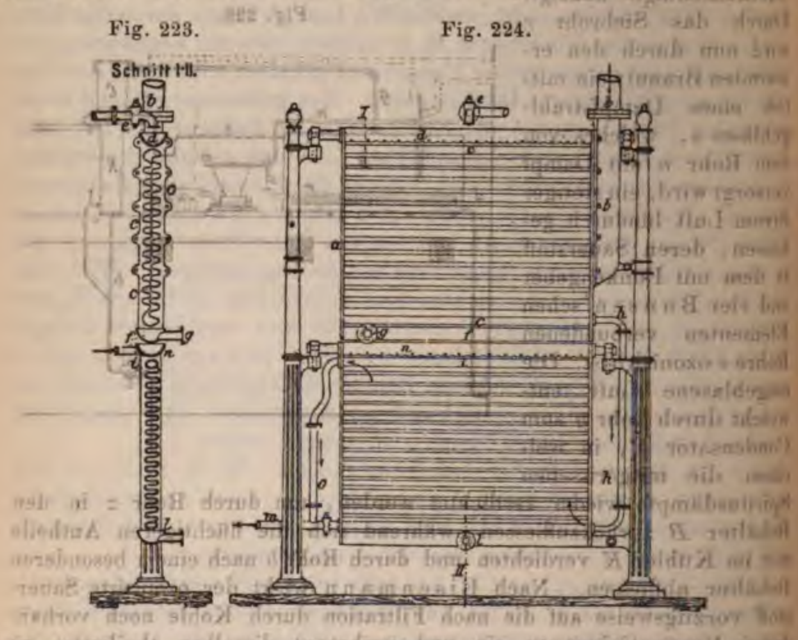
E. A. Barbet in La Madeleine-lez-Lille (*D. R. P. Nr. 16070 nd 17421) construirte einen Apparat zur ununterbrochenen Rectificirung von Alkohol und ähnlichen flüchtigen Stoffen unter Verwendung eines Plattencondensators.

Der Condensator für Alkoholdämpfe von H. Niewerth n Wernigerode (*D. R. P. Nr. 16073) ist aus runden, mit Mannlöchern ersehenen Cylindern zusammengesetzt, welche in einer Oeffnung der Bodenplatte konische Ringe tragen. Um diese hängt ein Sack aus Leinen- oder Metallgewebe, welcher nach unten durch eine mit Rille ersehene Platte abgeschlossen wird. An den Säcken rieselt Wasser erunter, welches in den Rillen sich ansammelnd, von einem Sack auf en anderen gelangt, während das Gemisch von Luft und Spiritus eintritt nd die Maschen der Säcke durchstreicht. — Der Apparat zum Trocknen von Dämpfen aus Destillirapparaten u. dergl. von E. Langen in Köln (*D. R. P. Nr. 17623) besteht im Wesentlichen aus iner nach aussen hin geschlossenen Blechspirale, welche zwischen 2 Böden befestigt ist und zwischen deren Wände die Dämpfe hindurchgeführt werden.

Als Kühlapparat zur Verdichtung von Spiritusdämpfen empfiehlt E. Theisen in Leipzig (*D. R. P. Nr. 17476) ine Abänderung des Lawrence'schen Kühlers. In dem oberen Theil es Apparates befindet sich ein an den beiden Breitseiten von Well- lech an der einen schmalen Seite durch eine Wand *a* (Fig. 223 u. 224 S. nd an der anderen schmalen Seite durch ein Zuleitungsroh- - che abgeschlossener Raum. Die gewellten Bleche sind

so mit einander verbunden, dass sich kolbenartige Abschlüsse bilden. Oben ist eine durchlochte Rinne *d* angebracht, in welche durch Hahn *e* Eiswasser gelangt, welches äusserlich auf den gewellten Oberflächen herabrieselt, unten in der Rinne *f* aufgefangen und durch Rohr *g* abgeleitet wird. Die durch Rohr *b* zugeführten Spiritusdämpfe werden im

Fig. 223. Fig. 224.



Inneren des Raumes *c* verdichtet. Der gewonnene Spiritus fliesst durch Rohr *h* von unten zwischen die Wellenbleche des unteren Apparattheiles, welche dem verringerten Volumen der Flüssigkeit entsprechend, enger zusammengerückt, sowie oben und unten mit einander verbunden sind. Der Spiritus steigt zwischen diesen Wellenblechen in die Höhe und fliesst durch Rohr *o* und *m* ab, während sich auf die Auftropffläche bei *i* aus der Rinne *n* kaltes Wasser ergiesst, welches nach Berieselung der äusseren gewellten Flächen aus Rinne *l* abgeleitet wird. — P. Wittelshöfer[1] berichtet über ziemlich günstige Resultate mit diesem Kühler.

Um zur Reinigung von Spiritus bestimmte Holzkohle von empyreumatischen Stoffen zu befreien, oder bereits verwendete Kohle wieder zu beleben, will J. F. Höper in Hamburg (*D. R. P. Nr. 19 148) überhitzten Wasserdampf verwenden[2]).

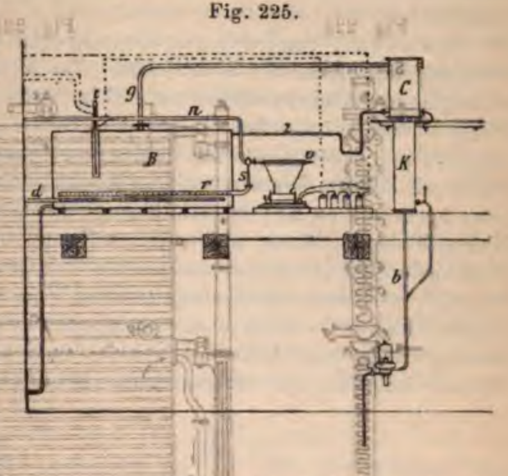
Zur Reinigung des Rohspiritus bringt R. Eisenmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 15 686) den 50procentigen Spiritus im Behälter

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 267.
2) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 247 S. *339.

ig. 225) durch Dampfrohr *d* auf eine dem Siedepunkt des Spiritus liegende Temperatur. Zur Controlirung der letzteren dient ein risches Signalthermometer *t*, welches in bekannter Weise ein Ueberiten der gewünschten Temperatur nach unten oder oben hin durch kenschläge anzeigt.

h das Siebrohr *r* nun durch den erten Branntwein miteines Dampfstrahlses *s*, welches von Rohr *n* mit Dampf rgt wird, ein stetiger n Luft hindurch gen, deren Sauerstoff m mit Funkengeber vier Bunsen'schen enten verbundenen e *v* ozonisirt ist. Die blasene Luft entit durch Rohr *g* zum ensator *C*, in weldie mitgerissenen

Fig. 225.



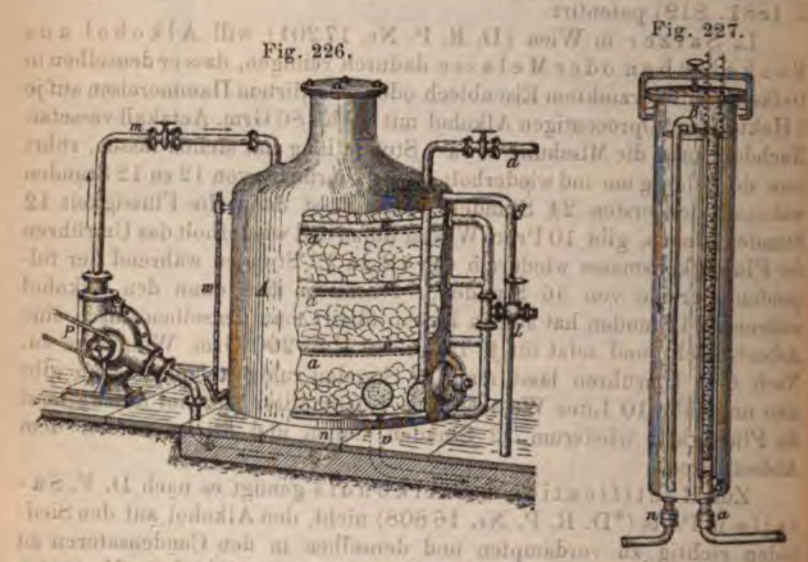
tusdämpfe wieder verdichtet werden, um durch Rohr *z* in den lter *B* zurückzufliessen, während sich die flüchtigeren Antheile m Kühler *K* verdichten und durch Rohr *b* nach einem besonderen lter abfliessen. Nach Eisenmann wirkt der ozonisirte Sauervorzugsweise auf die nach Filtration durch Kohle noch vorhan- Verunreinigungen ein und verbrennt dieselben theilweise zu flüchtigen Produkten, welche durch den kräftigen Luftstrom mecha- entfernt werden, theilweise aber zu hochsiedenden und geruchlosen en, welche alsdann bei der folgenden Destillation in den Nachlauf .

Nach einem ferneren Vorschlage desselben (D. R. P. Nr. 17924 20144) werden zur Filtration des Rohspiritus die Filter mit porösem oder anderen porösen Metallen beschickt. Das Eisen wirkt als ropositives Metall kräftig reducirend auf die Verunreinigungen des piritus, bindet aber auch dieselben vermöge seiner Porosität durch rption. Diese reinigende Kraft des Eisens wird vermehrt durch ärkung seiner elektropositiven Natur, indem dasselbe mit dem neen Pol einer galvanischen Batterie oder einer anderen Elektricitätse in Verbindung gebracht wird. Nach Erschöpfung des Filterrials wird das verkupferte oder nicht verkupferte poröse Eisen nach rgegangener Waschung in einem kräftigen Dampfstrom von neuem e Kupfervitriollösung getaucht. Die Metallspäne sollen ferner in Filtern selbst erst einer Reinigung unterworfen werden, indem man it einer Lösung von übe aurem Kali behandelt. Hat sich

diese durch Einwirkung des Eisens entfärbt, so wird so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis der Ablauf nicht mehr alkalisch reagirt. Lässt die Wirkung des porösen Eisens auf den Spiritus mit der Zeit etwas nach und zeigt sich von Neuem die Bildung übelriechender Substanzen, so kann das Eisen durch Wiederholung obiger Behandlung regenerirt werden.

Naudin[1]) empfiehlt zur Reinigung des Spiritus die Behandlung desselben mit Elektricität. Zu diesem Zweck wird ein mit Standglas *w* versehener Behälter *A* (Fig. 226) mit hölzernen Siebböden *a* ausgesetzt, auf welchen eine Schicht Zinkschnitzel ausgebreitet wird, während sich unter denselben Schlangenröhren *e* befinden, welche von *L* aus mit heissem Wasser versorgt werden. Man füllt den Apparat mit einer 5procentigen Kupfervitriollösung, lässt nach einiger Zeit die gebildete Zinksulfatlösung abfliessen, während das Kupfer sich auf dem Zink niedergeschlagen hat und damit eine Menge galvanischer Säulen darstellt, welche in Berührung mit dem Wasser haltigen Alkohol Zinkhydrat bilden und an die Verunreinigungen des Spiritus Wasserstoff abgeben, so dass diese theils ihren schlechten Geruch und Geschmack verlieren, theils bei der nachfolgenden Rectification leicht abgeschieden

Fig. 226. Fig. 227.



werden können. Der zu reinigende Spiritus tritt durch Rohr *d* ein, wird mittels der Pumpe *P* wiederholt unten bei *n* abgesaugt und oben durch Rohr *m* wieder in den Apparat zurückgeführt, um nach hinreichender Hydrogenation durch Rohr *v* nach dem Rectificationsapparat zu fliessen, während der frei werdende, mit Alkoholdämpfen beladene

1) Revue industr. 1882 S. 21.

Wasserstoff durch Rohr g in ein Gefäss mit gewöhnlichem Spiritus geleitet wird. Die Dauer der Behandlung richtet sich nach der Beschaffenheit des verarbeiteten Spiritus und der angewendeten Temperatur. Um Rübenspiritus völlig von seinem eigenthümlichen Geruch zu befreien, wird er nach Zusatz von 0,1 Proc. Schwefelsäure durch eine Anzahl von Glascylindern B (Fig. 227 S. 898) geleitet, um hier der Wirkung eines galvanischen Stromes ausgesetzt zu werden. Das Eintrittsrohr a ist der ganzen Länge nach siebförmig durchlöchert und trägt auf beiden Seiten mit dem positiven und negativen Pol einer galvanischen Säule verbundene Platinstreifen. Durch das Ueberfallrohr n gelangt der Spiritus zum nächsten Cylinder, schliesslich zum Rectificationsapparat. In der Boulet'schen Destillation in Bapeaume-lez-Rouen werden mittels 12 solcher Voltameter täglich 300 Hektoliter Alkohol gereinigt.

Nach Angabe von Dutertre[1]) werden von Boulet aus Maisspiritus statt früher 40 bis 50 Proc. nach dem neuen Verfahren 75 bis 80 Proc. reiner Alkohol erhalten, aus Rübenspiritus, welcher auf andere Weise nicht rein schmeckend zu erhalten war, jetzt ebenfalls 75 bis 80 Proc. reiner Alkohol dargestellt. — Das Verfahren ist inzwischen an L. Naudin und J. Schneider in Paris (*D. R. P. Nr. 17194, vgl. J. 1881. 819) patentirt.

L. Salzer in Wien (D. R. P. Nr. 17201) will Alkohol aus Runkelrüben oder Melasse dadurch reinigen, dass er denselben in Gefässen aus verzinktem Eisenblech oder emaillirtem Hammereisen auf je 1 Hektoliter 90procentigen Alkohol mit 70 bis 80 Grm. Aetzkali versetzt. Nachdem man die Mischung etwa 1 Stunde lang hat stehen lassen, rührt man sie gehörig um und wiederholt dieses Umrühren von 12 zu 12 Stunden während der ersten 24 Stunden. Man lässt dann die Flüssigkeit 12 Stunden stehen, gibt 10 Proc. Wasser hinzu und wiederholt das Umrühren der Flüssigkeitsmasse wiederum von 12 zu 12 Stunden während der folgenden Periode von 36 Stunden. Nachdem man dann den Alkohol während 24 Stunden hat stehen lassen, filtrirt man denselben durch eine Asbestschicht und setzt für je 100 Grm. Kali 290 Grm. Weinsäure zu. Nach dem Umrühren lässt man 12 Stunden ruhig stehen. Dann gibt man ungefähr 10 Liter Wasser für je 1 Hektoliter Alkohol hinzu, lässt die Flüssigkeit wiederum 12 Stunden stehen und filtrirt sie vor dem Abdestilliren.

Zur Rectification des Alkohols genügt es nach D. F. Savalle in Paris (*D. R. P. Nr. 16808) nicht, den Alkohol auf den Siedböden richtig zu verdampfen und denselben in den Condensatoren zu analysiren, wie dies in den einfachen Apparaten geschieht. Man muss sich vielmehr bestreben, die Alkohole von verschiedener Stärke und von verschiedenen Qualitäten, welche durch jene Analyse gewonnen werden, von einander getrennt zu halten; denn ohne dies ist man genöthigt, das Verdampfen und Analysiren des Alkohols sehr oft zu wiederholen, was

1) Bullet. de Rouen 1881 S. 291.

einen grossen Wärmeaufwand erfordert. Es ist daher die Rectification so einzurichten, dass die Wiedervereinigung der aus der Trennung hervorgehenden Produkte verhindert wird, indem man sie in den neuen Apparaten einen sehr langen und engen Raum durchströmen lässt. Diese neue Säule *B* ist Fig. 228 u. 229 dargestellt und besteht aus etwa 50 Abtheilungen von der aus Fig. 230 u. 231 im Schnitt und Grundriss ersichtlichen Form. Der durch Pfeile bezeichnete, von dem zurückfliessenden Spiritus des Condensators zurückgelegte Weg ist bei 50 Abtheilungen 179 Meter lang, während er bei den 30 Siebböden eines gewöhnlichen Rectificators nur 30,5 Meter lang ist. Bei den gewöhnlichen Savalle'schen Rectificatoren mischt sich der Alkohol und ist derselbe über der ganzen Oberfläche des Siebbodens vertheilt, während bei dem neuen verbesserten Theilsystem während der Thätigkeit des Apparates einer und derselben Abtheilung sich verschiedene Qualitäten von Alkohol vorfinden, welche sich nicht eher mischen, als bis der Apparat zu wirken aufhört und die Condensationsprodukte nicht mehr die Säule speisen. Dieses System der Theilung des retrogradirten Alkohols lässt sich nicht nur auf die Abtheilungen oder Böden der beschriebenen Säule, sondern auch auf jede andere Construktion anwenden, welche gestattet, der Flüssigkeit einen langen Weg anzuweisen und zu verhindern, dass sie sich mischt. Die Trennung der Flüssigkeit wird mittels Sperrstäben bewirkt, welche den Eintritt der Flüssigkeit an einem bestimmten Punkt der Böden und den Austritt derselben an einem entgegengesetzten Punkt bestimmen. Endlich kann man dieses Alkoholtheilungssystem auch anwenden und den langen Weg, welchen der Alkohol durchlaufen m[illegible] durch Vermehrung der Colonnenböden erzielen. Die alten Rectificat[illegible] hatten nur 25 Böden; Savalle hat früher höchst[illegible]

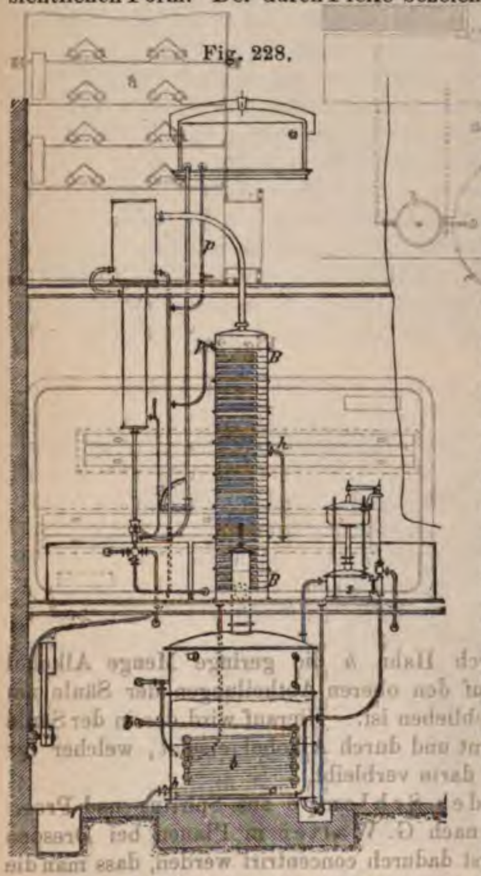


Fig. 228.

einem Rectificator angewendet, jetzt 40 und mehr. Der vorliegende Rectificator zeichnet sich auch durch seine neue Beheizungsmethode aus, welche durch den Abdampf der Maschine bewerkstelligt wird, indem derselbe in das besondere Heizschlangenrohr *b* tritt. Die etwa erforderliche Zuführung des direkten Dampfes wird durch den Dampfregulator *s* bewerkstelligt. Dieser direkte Dampf wirkt entweder mittels einer mit Löchern versehenen Röhre *c*, oder durch eine zweite Heizschlange. Am Ende der Arbeit lässt man Wasser durch Rohr *p* am oberen Ende der Säule einlaufen und entleert durch Hahn *h* die geringe Menge Alkohol und das Fuselöl, welches auf den oberen Abtheilungen der Säule am Ende des Processes zurückgeblieben ist. Hieraufwird das in der Säule enthaltene Spülwasser entfernt und durch Alkohol ersetzt, welcher für den nächstfolgenden Process darin verbleibt.

Fig. 229. Fig. 230.

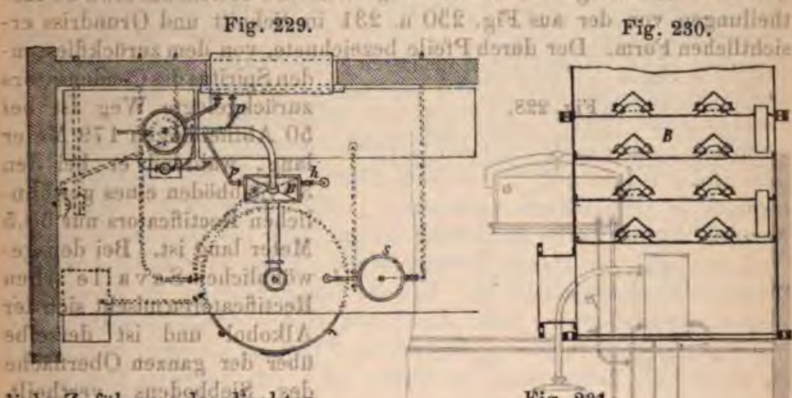


Fig. 231.



Zum Conserviren der Schlempe aus Spiritus- und Presshefenfabriken soll dieselbe nach G. Walter in Plauen bei Dresden (*D. R. P. Nr. 16 442) zuerst dadurch concentrirt werden, dass man die Flüssigkeit von den festen Stoffen durch Filtriren, Schleudern oder Auspressen trennt. Die ablaufende Flüssigkeit wird in dem Betriebs-Dampfkessel concentrirt, um dann verfüttert zu werden.

Cognac. Nach E. Mach[1]) enthält reiner Traubenbranntwein nur Spuren von Oenantäther, während Tresterbranntwein viel davon enthält und in Folge dessen unangenehm schmeckt. Die zur Erzeugung [...]endeten Traub[...]den stets süss gepresst, der Most

[...]lätter 188[...] [...]ätter 1882 S. 345 und 360.

wird ohne Hülsen der Gährung überlassen und der klare Wein destillirt. Grosse Sorgfalt verwendet man bei Auswahl des Holzes zur Herstellung der Lagerfässer für feinen Cognac, da die Art des Holzes einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Entwickelung des Branntweins ausübt. Man bevorzugt in Cognac besonders das sogenannte weisse französische Eichenholz (von Angumois, Limousin, Berry) oder das sogenannte Danziger-Holz. Beim Lagern in diesen Eichenfässern nimmt der Cognac nach und nach jene schöne, tief goldbraune Farbe an, welche man als Zeichen eines alten Cognacs schätzt. Neben Farbstoff werden hierbei natürlich auch geringe Mengen Gerbstoff und andere Extractstoffe aus dem Holze ausgezogen. Die allerfeinsten Cognacs sind dagegen, weil sogleich in Glasgefässen aufbewahrt, vollkommen weiss. Man kann übrigens aus der Farbe nicht mehr auf das Alter des Cognacs schliessen, weil fast jeder im Handel vorkommende Cognac durch Zusatz von gebranntem Zucker gefärbt ist. Um die Gesammtmenge des Zuckers im Cognac zu bestimmen, muss die Probe vorher durch Erwärmen mit einer Säure invertirt werden, da sich ein Theil des Zuckers, meist etwa die Hälfte, als Rohrzucker, der andere als Invertzucker im Cognac befindet, indem beim Caramelisiren des Zuckers ein Theil des Rohrzuckers in Invertzucker übergeführt wird. Der Gesammtextract einer grossen Anzahl Cognacmuster schwankte zwischen 0,76 bis 2,6 Proc.; die feineren Proben enthielten zumeist nicht über 1,5 Proc. Extract. Von dem Gesammtextract entfielen 3,6 bis 8,6 Grm. im Liter auf Gerbstoff und zwar letztere Zahl bei dem feinsten und ältesten Muster, das zur Untersuchung gelangte und ganz frei von Caramel war. Der Alkoholgehalt der untersuchten Muster schwankte zwischen 47,7 bis 55,9 Volumprocent und betrug im Mittel 52,5 Volumprocent, die Dichte des Cognacs 0,9268 bis 0,9417. — In Folge der Verwüstungen der Weinberge durch die Phylloxera (S. 814), sollen übrigens bedeutende Mengen von deutschem Sprit nach Frankreich ausgeführt werden, um als Cognac u. dgl. entsprechend vertheuert zurückzukehren (S. 911).

Fässer, in welchen Branntwein aufbewahrt werden soll, werden zuweilen mit Talg ausgegossen, um ihn vor dem Hochfärbigwerden zu schützen. Bezügliche im Laboratorium der St. Micheler Anstalt ausgeführte Proben[1]) ergaben nun, dass von reinem Schweinefett 94,7grädiger Alkohol 0,33 Proc., 90,0grädiger 0,0125 Proc. und 80-, 70-, 60-, 50grädiger Alkohol nur mehr 0,008 Proc. aufnehmen. Daraus folgt, dass man wohl Branntwein in eingefetteten Fässern aufbewahren kann, nicht aber reinen Alkohol, welcher dadurch zu vielen Zwecken unbrauchbar würde.

Alkoholverlust beim Lagern in hölzernen Fässern. Wie A. Schrohe[2]) ausführt, ist das Hauptprodukt der amerikanischen Spiritusindustrie ein etwa 50procentiger Branntwein, welcher meist lange

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 443.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 365.

Zeit hindurch in 151,4 bis 166,5 Liter (40 bis 44 Gallonen) fassenden Fässern gelagert wird. Der unter steueramtlicher Controle gelagerte Branntwein darf 3 Jahre liegen, erst dann, bezieh. bei der Entfernung vom Lager, ist die Steuer zu bezahlen, nachdem vorher der Inhalt eines jeden Fasses abermals gemessen ist; für die Differenz zwischen der ersten und zweiten Messung, welche also der Leckage und Verdunstung entspricht, ist bis zu der aus folgender Tabelle ersichtlichen Grenze keine Steuer zu entrichten. Offenbar liessen sich aus diesen auf amtlichem Wege in zahllosen Fällen ermittelten Verlusten leicht zutreffende Durchschnittszahlen über den Maximalverlust aufstellen, welche den Spiritusfabrikanten veranlassen sollten, sich möglichst undurchlässiger Behälter zu bedienen.

2 Monate . .	2,50 Proc.	19 bis 21 Monate .	12,50 Proc.
3 und 4 . .	3,75	22 „ 24	13,75
5 „ 6 . .	5,00	25 „ 27	15,00
7 „ 8 . .	6,25	28 „ 30	16,25
9 „ 10 . .	7,50	31 „ 33	17,50
11 „ 12 . .	8,75	34 „ 36	18,75
13 „ 15 . .	10,00	37 „ 40	20,00
16 „ 18 . .	11,25		

Bestimmung des Fuselöles im Branntwein. Die Eigenschaft des käuflichen Fuselöles, mit Anilin und Salzsäure eine rothe Färbung zu entwickeln, hat A. Jorisson (vgl. J. 1881. 822) zur Nachweisung des Fuselöles im Branntwein verwendet. K. Förster[1]) hat nun gefunden, dass diese Reaction nicht dem Fuselöl als solchen, sondern dem darin als Verunreinigung vorkommenden Furfurol zukommt. Dieses Furfurol ist kein Produkt des eigentlichen Gährungsprocesses. Bei der Destillation der vergohrenen Maischflüssigkeiten wirken freie Säuren, noch unvergohrener Zucker und andere Kohlenhydrate bei hoher Temperatur auf einander ein. Während ein kleiner Theil des hierbei gebildeten Furfurols schon mit den Dämpfen des Aethylalkohols fortgerissen wird und im Rohspiritus wiederzufinden ist, sammelt sich die Hauptmenge in den schwerer flüchtigen Alkoholen an, namentlich im Fuselöl, weil der Siedepunkt desselben dem des Furfuroles sehr nahe kommt. Es wurden ferner verschiedene Biere und echte Weine mit Chloroform ausgeschüttelt und die Auszüge auf Furfurolgehalt geprüft. Die Schärfe der Reaction wird hierbei allerdings wesentlich durch den anhängenden gelben Farbstoff beeinträchtigt, welcher auch bei sehr vorsichtiger Arbeit nicht zu entfernen ist. Gleichwohl war beim Versetzen der anfangs hellgelben Probeflüssigkeiten mit Anilin und Salzsäure eine sehr deutliche Tönung derselben ins Rothe nicht zu verkennen, weshalb wohl die Annahme berechtigt ist, dass auch diese Getränke Furfurol, wenn auch nur in ganz geringen Mengen enthalten. Im Biere ist die Gegenwart desselben schon wegen des langen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 230.

Kochens der sauren Bierwürze vorauszusetzen; im Weine würde sich eine Erklärung in der langen Lagerung desselben finden lassen.

M. A. Jorissen[1]) bemerkt dagegen, dass wenn auch die genannte Reaction nicht dem Amylalkohole und dessen Homologen zukomme, so könne man damit doch erkennen, ob der aus Getreide, Rüben u. dgl. gewonnene Alkohol hinlänglich rectificirt worden sei, da ein gut schmeckender Alkohol mit dem Reagenz keine Färbung gebe.

Nach L. Marquardt[2]) verdünnt man zur quantitativen Prüfung auf Fuselöl 30 bis 40 Grm. Branntwein mit Wasser auf 12 bis 15 Proc., schüttelt diese Flüssigkeit mit etwa 15 Kubikcentim. gereinigtem Chloralchloroform aus, schüttelt die abgetrennte Chloroformschicht noch einmal mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt sie nach Abscheidung von dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, bis der Chloroformgeruch eben verschwunden ist. Den Rückstand übergiesst man mit wenig Wasser, fügt 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu und dann allmählich so viel einer Lösung von Kaliumhypermanganat, dass die Mischung nach 24 Stunden noch roth ist. Man lässt sie in einem verkorkten Reagenzglase ruhig stehen. Bald bemerkt man den Geruch nach Valeraldehyd, welcher später valeriansaurem Amyläther Platz macht, bis nach etwa 24 Stunden reiner Valeriansäuregeruch übrig bleibt, welchen man durch Wärme noch mehr hervortreten lassen kann. Zur quantitativen Bestimmung schüttelt man etwa 150 Kubikcentim. Branntwein nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser mit je 50 Kubikcentim. Choralchloroform 3mal aus. Die vereinigten 150 Kubikcentim. Chloroform werden hierauf mit der gleichen Menge Wasser 3mal gut durchgeschüttelt, worauf man das dadurch von Alkohol befreite Chloroform mit einer Lösung von 5 Grm. Kaliumchromat in 30 Grm. Wasser mit 2 Grm. Schwefelsäure 6 Stunden lang im Wasserbade bei 85° unter öfterem Umschütteln erhitzt. Nun wird bis auf etwa 20 Kubikcentim. abdestillirt, der Rückstand mit etwa 80 Kubikcentim. Wasser versetzt und nochmals bis auf etwa 5 Kubikcentim. abdestillirt. Das Destillat wird mit kohlensaurem Baryum am Rückflusskühler etwa ½ Stunde lang digerirt, dann das Chloroform abdestillirt, die Lösung auf 5 Kubikcentim abgedampft, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Im Rückstande wird Chlor und Baryum bestimmt. Nach Abzug des vorhandenen Chlorbaryums erhält man aus dem Barytgehalt des Trockenrückstandes den Gehalt des Branntweins an Fuselöl, wenn man für 1 Aeq. Baryt 2 Mol. Amylalkohol rechnet.

Schädliche Wirkung des Kartoffelbranntweins. Binz[3]) führt aus, dass man das Gift, welches der Mensch unter den heutigen Umständen kaum entbehren kann, welches wir jedenfalls ganz zu verdrängen keine nahe Aussicht haben, in möglichst wenig schäd-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 574.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1370 und 1661.
3) Centralbl. für allgem. Gesundheitspflege 1882 S. 131.

licher Form zulassen solle. Er hält es daher für eine nothwendige Aufgabe der Wissenschaft, die schädlichen Nebenprodukte besser als bisher kennen zu lernen, der Technik, sie aus den alkoholischen Getränken zu entfernen, der staatlichen Aufsicht, den Vertrieb unreiner Alkoholica zu verhindern. Erst wenn die auf den Alkoholgenuss hingedrängten Bevölkerungsklassen ihn in einem 30 bis 40 Proc. davon enthaltenden käuflichen Getränk in der nämlichen Reinheit trinken, wie die Wohlhabenden im besten Rheinwein und wenn andererseits durch Belehrung und Gesetzgebung das Maasshalten im Genusse erreicht ist, wird der so oft auch an unrechter Stelle verurtheilte Alkohol erst recht werden, was er sein soll: ein unter gewissen Umständen kaum ersetzbares Erfrischungsmittel für den körperlich schwer arbeitenden gesunden und ein Sparmittel für den von zu rascher Abnützung bedrohten kranken Menschen.

Brockhaus[1]) hat die Wirkung der wesentlichsten Verunreinigungen des Kartoffelbranntwein: Aldehyd, Paraldehyd, Acetal, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol auf sich selbst untersucht, da Thierversuche hier nicht maassgebend sein können. 10 Tropfen Aldehyd in 100 Grm. Wasser schmeckten widerlich und heftig brennend; es zeigte sich starkes Brennen auf der Zunge und im Halse, widerlicher, auch durch öfteres Nachtrinken von Wasser nicht zu beseitigender Nachgeschmack, starker Hustenreiz, Erstickungsgefühl, Uebelkeit, brennender Schmerz im Magen, öfteres Aufstossen mit charakteristischem Aldehydgeschmack, heisser Kopf, Herzklopfen. Nach etwa einer Stunde waren die Erscheinungen vorüber. Etwas weniger unangenehm waren die Wirkungen von 10 Tropfen Aldehyd in 200 Grm. Wein genossen. Aldehyd findet sich, ausser im Vorlauf, auch in geringer Menge in jungen, frisch vergohrenen Weinen, aus welchem es bei längerem Lagern verschwindet. Es ist bekannt, dass junge Weine rascher und intensiver berauschen als alte; vielleicht spielt dabei der geringe Aldehydgehalt eine Rolle. Von 25 Tropfen Paraldehyd auf 250 Grm. Wasser ist der Geschmack bei weitem nicht so intensiv, aber sonst ähnlich dem der Aldehydlösung. Brennen auf der Zunge und im Halse, starker, lang anhaltender Nachgeschmack, später Uebelkeit und leichte Magenschmerzen, häufiges Aufstossen mit charakteristischem Geschmack. Nach Verlauf von 1/2 Stunden sind die Erscheinungen vorüber. 28 Tropfen Acetal in 50 Grm. Wein gibt Schwere im Kopf und Schwindel. 100 Tropfen Propylalkohol in 250 Grm. Wein ergeben leichtes, bald vorübergehendes Gefühl von Eingenommenheit des Kopfes. 60 Tropfen Isobutylalkohol in 125 Grm. Wasser genommen, ergaben Brennen auf Lippen, Zunge und im Halse, fuseligen Nachgeschmack, leichte, bald vorübergehende Uebelkeit. 40 Tropfen Amylalkohol, mit 200 Grm. Wasser genommen, ergaben Magenschmerz, heissen Kopf, Schwindel, Eingenommenheit des Kopfes. 50 Tropfen Amylalkohol in

1) Centralbl. für allgem. Gesundheitspflege 1882 S

250 Grm. Wein: Löst sich leichter als im Wasser; auch ist der Geschmack nicht so unangenehm wie der der wässerigen Lösung. Brennen und Kratzen im Munde und Hals, starker Hustenreiz, Hitze im Kopf und Stirnkopfschmerz. In Folge eines Versehens wurden 10 Tropfen Allylalkohol in 100 Grm. Wasser Morgens 9 Uhr getrunken. Der Geschmack war scharf, unangenehm, aber erträglich. Nach 10 Minuten heftiger Reiz zum Niesen; die Augen begannen zu thränen, Uebelkeit, Druck auf der Brust und Schwindel. Nach 15 Minuten wurde die Uebelkeit stärker; heftige Magenschmerzen. In 20 Minuten trat grosse Abgeschlagenheit und starkes, öfteres Erbrechen ein; der Schwindel und die Leibschmerzen wurden so heftig, dass Brockhaus sich niederlegen musste; die Glieder des Körpers waren wie gelähmt; Erbrechen und Leibschmerzen hielten beinahe 1 Stunde an; nachher hochgradige Abspannung, heisser Kopf, taumelnder Gang, ab und zu Kolikanfälle. Der Allylalkohol ist daher ein entschiedenes, heftig wirkendes Gift; sein Vorkommen im Branntwein ist wahrscheinlich. Die Versuche ergaben somit, dass die Verunreinigungen des Kartoffelbranntweins auf den menschlichen Organismus viel kräftiger wirken als der Aethylalkohol. Es ist nun bekannt, dass bei den durch Missbrauch geistiger Getränke, besonders des Branntweins, hervorgerufenen krankhaften Zuständen ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wie sie bei diesen Versuchen zu Tage traten, und dass gerade die Organe, welche sich bei letzteren am stärksten angegriffen zeigten, auch beim chronischen Alkoholismus am frühesten und intensivsten erkranken; Verfasser erinnert nur an den chronischen Rachen-, Kehlkopf- und Magenkatarrh der Trinker, die habituellen Congestionen zum Kopf, die allgemeine Muskelschwäche, den Verfall der Geisteskräfte u. dgl. Der Schluss dürfte daher wohl gerechtfertigt sein, dass die Verunreinigungen der gewöhnlichen Branntweinsorten bei der Entwickelung der Säuferkrankheiten eine wesentliche Rolle spielen. Die Erscheinungen des Alkoholismus werden zwar am raschesten und stärksten durch den Missbrauch von schlechtem Branntwein hervorgerufen, aber auch Lösungen von reinem Aethylalkohol, wie wir sie im Bier und Wein haben, führen — im Uebermaass längere Zeit hindurch genossen — Schädigungen der menschlichen Gesundheit herbei, und zwar um so schneller und in um so stärkerem Grade, je concentrirter die Lösung des Aethylalkohols ist. Das Feilhalten und der Ausschank unreiner Branntweine ist daher zu verbieten. Da ferner die Reinigung der gewöhnlichen billigen Branntweinsorten bis jetzt nur unvollständig erreicht wird, überdies auch der reine Aethylalkohol in concentrirtem Zustande kein für den Organismus indifferenter Stoff ist, so ist nach Brockhaus die Verwendung des Branntweins als Genussmittel überhaupt in jeder Weise zu bekämpfen.

I. Im Steuergebiet ohne Elsass-Lothringen.											
Landwirthschaftl.[1]) Getreidebrennereien	Ueber 600 M.	501	457	410	416	393	461	439	434	374	341
	Zwischen 600 und 6000 M.	207	207	173	188	179	200	216	210	156	134
	Ueber 6000 M.	4	—	1	—	—	1	1	1	—	—
Nicht-Landw. Getreidebrennereien	Unter 600 M.	458	459	431	431	448	465	446	450	477	485
	Zwischen 600 und 6000 M.	1 278	1 287	1 315	1 400	1 441	1 505	1 493	1 530	1 520	1 484
	Zwischen 6000 u. 60 000 M.	314	319	320	319	326	297	323	340	309	293
	Ueber 60 000 M.	6	6	7	10	10	11	11	11	13	14
Landw.[1]) Kartoffelbrennereien	Unter 600 M.	505	517	498	467	452	326	359	321	420	431
	Zwischen 600 und 6000 M.	880	971	951	1 012	911	718	683	618	700	796
	Ueber 6000 M.	25	37	20	18	21	16	10	6	3	2
Nicht-Landw. Kartoffelbrennereien	Unter 600 M.	45	37	41	38	33	43	60	68	58	55
	Zwischen 600 und 6000 M.	784	732	698	760	827	726	640	719	677	552
	Zwischen 6000 u. 60 000 M.	1 967	2 093	2 226	2 291	2 226	2 234	2 322	2 202	2 292	2 512
	Ueber 60 000 M.	5	9	7	12	6	5	8	7	10	16
Melasse-Brennereien	Unter 60 000 M.	8	9	8	14	13	14	7	8	3	5
	Ueber 60 000 M.	24	24	25	20	25	20	23	24	22	19
Brennereien m. Hefe-Fabrikation (unter der Zahl der genannten Brennereien mit enthalten)	Unter 600 M.	101	111	85	64	93	83	97	87	109	118
	Zwischen 600 und 6000 M.	713	716	780	820	848	835	882	923	975	925
	Zwischen 6000 u. 60 000 M.	241	256	236	260	256	235	268	254	233	238
	Ueber 60 000 M.	6	6	6	11	9	11	8	10	11	12
	Insgesammt	8 456	8 127	8 192	9 143	9 322	8 745	8 753	8 365	8 330	8 864
II. In Elsass-Lothringen.											
Getreide-Brennereien		—	—	9	10	11	15	17	14	12	8
Kartoffel-Brennereien		—	—	174	136	91	47	49	66	112	133
Andere Brennereien		—	—	24 227	26 905	23 748	24 209	22 826	19 237	18 346	20 904
Insgesammt		—	—	24 410	27 051	23 850	24 271	22 892	19 317	18 470	21 045[2])

1) Landwirthschaftliche Brennereien in steuertechnischer Beziehung sind solche, welche nur vom 1. November bis zum 16. Mai im Betriebe sind, in dem vorhergegangenen Sommerhalbjahr ganz geruht haben, an einem Tage nicht über $1030^1/_2$ Liter Bottichraum bemaischen und nur selbstgewonnene Erzeugnisse verwenden.

2) Hierunter befindet sich eine Brennerei mit Hefefabrikation, die erste und bislang die einzige in Elsass-Lothringen.

Uebersicht über die Branntweinbrennerei und die Branntweinbesteuerung i… von Bayern, Württemberg und Baden) und im Grossherzo…

Verwaltungsbezirk	Gesammtzahl der am Schlusse des Etatsjahres vorhanden gewesenen Brennereien	Im Laufe des Etatsjahres im Betriebe gewesene Brennereien	Von den Brennerei… haben der Zahl nach h… sächlich verarbeit… mehlige Stoffe: landwirthschaftl. Brennereien, d. h. solche zu ermässigtem Steuersatz	mehlige Stoffe: nicht landwirthschaftl. Brennereien, d. h. solche zu vollem Steuersatz
Preussen.				
Provinz Ostpreussen	401	372	130	242
" Westpreussen	257	254	3	250
" Brandenburg	636	604	31	573
" Pommern	357	345	3	342
" Posen	426	421	6	413
" Schlesien	1 083	966	115	847
" Sachsen (einschliessl. der enklavirten herzogl. sächs. Landestheile)	400	362	23	326
" Schleswig-Holstein	89	68	11	57
" Hannover	439	409	74	333
" Westfalen	737	681	79	586
" Hessen-Nassau	534	460	214	150
" Rheinland	2 744	2 120 [1]	245	516
Hohenzollernsche Lande	475	467	196	185
Preussen	8 578	7 529	1 130	4 820
Sachsen	708	660	268	388
Hessen	773	432	250	23
Mecklenburg	52	46	—	46
Thüringen (einschliessl. der Grossh. Sächs. Aemter Allstedt und Oldisleben)	93	78	48	30
Oldenburg	45	38	6	32
Braunschweig	47	38	1	35
Anhalt	44	43	1	37
Luxemburg	29 883	21 045 [1]	133	8
Ueberhaupt im Etatsjahre 1881/82	40 223	29 909	1 837	5 419
gegen 1880/81	40 240	26 800	1 768	5 365
Ausserdem Luxemburg	2 208	1 693	734	22

1) Die weitaus grössere Anzahl dieser Brennereien sind nur ganz unbed… nicht wieder erscheinen.

alb der Zolllinie liegenden Gebiete des Deutschen Reiches (mit Ausnahme mburg für das Etatsjahr 1881/82 (vgl. J. 1881. 825).

Branntweinsteuer-Einnahme			Es treten hinzu		
rutto- nahme	Davon ab an Bonifikationen für Ausfuhr und technische Verwendung	Bleiben	An Uebergangsabgaben von Branntwein und an Ausgleichungs-Abgaben beim Uebergang von Branntwein aus Luxemburg	An Eingangszoll für eingeführten Branntwein	Gesammt-Einnahmen von Branntwein
Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
354 357	29 008	2 325 349	46	53 940	2 379 335
454 830	816 033	3 638 797	344	54 351	3 693 492
575 077	4 512 994	6 062 083	501	292 102	6 354 686
790 341	1 642 545	4 147 796	36	156 043	4 303 875
261 788	3 690 529	5 571 259	33	64 005	5 635 297
333 654	2 839 250	7 494 404	246	68 545	7 563 195
551 017	1 649 181	3 901 836	330	64 785	3 966 951
810 026	101 550	708 476	128	192 995	901 599
898 439	284 831	2 613 608	510	134 226	2 748 344
905 743	12 403	1 893 340	109	26 974	1 920 423
625 261	23 219	602 042	3 750	81 844	687 636
897 873	94 588	1 803 285	20 262	243 590	2 067 137
2 909	1 120	1 789	6 437	—	8 226
461 315	15 697 251	40 764 064	32 732	1 433 400	42 230 196
588 038	1 366 542	2 321 496	11 891	101 956	2 435 343
07 774	68 722	439 052	4 988	45 260	489 300
42 933	42 099	600 834	45	28 060	628 939
63 639	57 186	206 453	3 195	55 268	264 916
98 569	3 754	194 815	19	10 232	205 066
29 458	166 424	463 043	70	14 727	477 831
19 816	126 771	1 093 045	19	3 833	1 096 897
91 147	4 801	386 346	70 137	225 136	681 619
02 689	17 533 550	46 469 139	123 096	1 917 872	48 510 107
71 757	12 077 810	45 193 947	123 343	1 781 468	47 098 758
114 295	2 760	111 535	106	7 669	119 310

gen, welche Obst, Trebern u. dgl. verarbeiten und daher in den folgender

Im Betriebe waren	Landwirthschaftliche Getreide-Brennereien			Nicht-Landwirthschaftl. Getreide-Brennereien				Landwirthschaftliche Kartoffel-Brennereien			Nicht-Landwirthschaftl. Kartoffel-Brennereien				Melasse-Brennereien		stehenden Brennereien betrieben Hefenfabrikation			
	Steuerertrag			Steuerertrag				Steuerertrag			Steuerertrag				Steuerertrag		Steuerertrag			
	unter 600 M.	zwischen 600 und 6000 M.	über 6000 M.	unter 600 M.	zwischen 600 und 6000 M.	zwischen 6000 und 60 000 M.	über 60 000 M.	unter 600 M.	zwischen 600 und 6000 M.	über 6000 M.	unter 600 M.	zwischen 600 und 6000 M.	zwischen 6000 und 60 000 M.	über 60 000 M.	unter 60 000 M.	über 60 000 M.	unter 600 M.	zwischen 600 und 6000 M.	zwischen 6000 und 60 000 M.	über 60 000 M.
Ostpreussen	—	—	—	—	2	4	—	1	129	—	1	99	136	—	—	—	—	2	4	—
Westpreussen	—	—	—	—	—	2	—	—	3	—	1	21	226	—	—	—	—	—	2	—
Brandenburg	9	—	—	25	21	8	—	4	18	—	1	47	466	5	—	—	18	12	6	—
Pommern	—	—	—	1	4	15	1	—	3	—	—	20	300	1	—	—	—	4	17	1
Posen	—	—	—	—	—	1	—	1	5	—	1	20	388	3	—	—	—	—	1	—
Schlesien	36	12	—	85	175	9	3	22	45	—	1	82	490	2	1	2	8	14	10	3
Provinz Sachsen	1	—	—	13	69	10	—	7	15	—	1	48	181	4	3	9	1	11	7	—
Königreich Sachsen	5	8	—	5	5	4	1	13	242	—	2	162	209	—	—	—	1	2	4	1
Mecklenburg	—	—	—	1	8	11	—	—	—	—	—	5	21	—	—	—	1	8	11	—
Braunschweig	—	1	—	—	5	8	—	—	—	—	—	7	15	—	—	2	—	1	—	—
Anhalt	—	—	—	1	—	—	—	—	1	—	—	2	33	1	1	4	—	—	—	—
der östlichen Verwaltungsgruppe	51	21	—	131	289	72	5	48	461	—	8	513	2465	16	5	17	29	54	62	5
Schleswig-Holstein	1	3	—	1	29	21	3	1	5	1	—	2	1	—	—	—	—	29	20	3
Hannover	13	40	—	16	217	85	3	3	18	—	—	7	5	—	—	2	17	186	62	3
Westfalen	46	33	—	56	477	51	1	—	—	—	—	1	—	—	—	—	39	394	45	1
Hessen-Nassau	53	6	—	16	115	6	—	38	117	—	—	6	7	—	—	—	1	—	6	—
Rheinland	55	27	—	118	334	48	2	127	36	—	8	3	3	—	—	—	31	239	39	—
Hohenzollern	120	—	—	146	—	—	—	76	—	—	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grossherzogthum Hessen	—	—	—	—	—	—	—	127	122	1	—	6	17	—	—	—	—	—	—	—
Thüringen	—	—	—	1	1	—	—	11	37	—	—	14	14	—	—	—	—	—	—	—
Oldenburg	2	4	—	—	22	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	23	4	—
Elsass-Lothringen	4	1	—	3	—	—	—	98	30	—	2	1	2	—	—	—	1	—	—	—
der westlichen Verwaltungsgruppe	294	114	—	357	1195	221	9	481	365	2	49	40	49	—	—	2	90	871	176	7

P. Wittelshöfer[1]). — Die Branntweinbrenne- Weinproduktion folgende Resultate (vgl. J. 1881. 827):

Jahr	Absoluter Alkohol Hektoliter: Produktion aus mehligen Stoffen und Kartoffeln	Melasse	Rüben und Rübensäften	Wein, Weinhefe, -Trester Cider, Obst	andern Stoffen	Summe	hiervon Produktion von Eigenbrennern	Einfuhr	Ausfuhr	Wein-Produktion Hektoliter
1871 .	125 652	547 618	391 783	466 643	69 599	1 601 093	422 000	85 597	416 639	56 901 000
1872 .	79 432	619 246	284 693	851 374	57 439	1 892 184	452 000	47 226	590 497	50 155 000
1873 .	100 505	710 646	322 828	225 728	62 809	1 422 516	175 000	47 246	534 132	35 716 000
1874 .	136 034	687 511	372 788	276 176	59 482	1 532 021	184 000	60 595	390 014	63 146 000
1875 .	100 495	651 947	369 263	717 732	9 555	1 848 992	137 000	63 228	445 776	83 836 000
1876 .	101 402	710 670	243 337	645 837	7 929	1 709 175	301 000	63 982	504 410	41 847 000
1877 .	163 204	642 709	272 883	224 289	5 796	1 308 881	137 000	95 359	274 465	56 405 000
1878 .	180 469	646 715	331 716	254 831	3 496	1 417 227	157 000	133 121	302 760	48 720 000
1879 .	247 171	723 631	364 714	147 185	5 178	1 487 879	84 000	198 274	340 725	25 770 000
1880 .	412 585	685 433	429 878	48 514	4 658	1 581 068	25 000	252 220	277 482	29 607 000
1881 .	506 273	685 646	563 240	61 839	4 289	1 821 287	31 000	236 441	273 187	34 139 000

Bemerkenswerth ist die Steigerung der Rübenbrennerei (J. 1881. 816), während die Herstellung von Wein- und Tresterbranntwein, sowie der Betrieb der sogenannten Eigenbrenner, d. h. diejenigen, welche nur ihre eigenen Erzeugnisse verarbeiten, fast ganz aufhören.

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 37.

2) Deutsche Zuckerindustrie 1882 S. 435.

Schweden lieferte i. J. 1880/81 in 203 Brennereien 18 140 000 gegen 13 400 000 Kannen (je 2,62 Liter) im Vorjahre Branntwein.

Loewenherz[1]) macht ausführliche Mittheilungen über Fabrikation und Besteuerung des Branntweins in Russland. Darnach betrug die Gesammtproduktion (in Hektoliter absolut. Alkohol):

für die Betriebszeit	in Grossrussland	in den privelirt gewesenen Gouvernements	in den Ostseeprovinzen	in Polen	in Sibirien	im ganzen Reiche
1872/73	2 215 027	998 881	229 125	460 262	156 327	4 051 622
1873/74	1 901 716	1 210 921	246 428	351 773	155 569	3 866 407
1874/75	2 155 986	916 140	269 776	364 458	133 510	3 869 870
1875/76	2 071 587	721 862	212 732	284 334	107 414	3 397 929
1876/77	1 768 296	747 859	318 248	278 944	145 043	3 258 490
1877/78	1 607 559	1 132 095	293 720	284 842	123 210	3 441 556

Es wurden verarbeitet zu Brennereizwecken: Tonnen zu 1000 Kilogrm.		Roggenmehl	Gerstenmehl	Hafermehl	Kartoffeln	Mais	Rübenrückstände u. Melasse	Trockenes Malz	[illegible] Malz
In Grossrussland	1873/74	590 000	6 400	2 200	26 800	5 100	4 900	68 600	6 100
	1877/78	470 300	1 700	2 400	69 900	4 700	1 900	62 500	12 000
In d. früher privileg. Gouvern.	1873/74	228 300	3 600	200	119 600	25 100	19 200	30 100	1 400
	1877/78	176 100	1 700	200	103 500	32 800	31 900	28 000	3 000
Ostseeprovinzen	1873/74	8 300	1 400	1 100	168 000	—	—	7 200	8 700
	1877/78	16 600	800	1 300	180 300	500	—	7 200	13 900
Sibirien u. Gebiet der don. Kosaken	1873/74	45 500	50	100	—	—	—	3 500	–
	1877/78	33 900	50	150	200	—	—	3 200	–
Im ganzen Reich ohne Polen, Amur und Turkestan	1873/74	872 100	11 400	3 600	314 400	30 200	24 100	109 400	16 200
	1877/78	696 900	4 200	4 100	353 900	38 000	33 800	100 900	28 900
Ausserd. in Polen	1877/78	4 600	—	—	236 200	—	3	2 400	11 900

In Grossbritannien[2]) wurden folgende Mengen Branntwein versteuert (in Gallonen zu 4,5434 Liter):

Ende des Jahres am 31. März	England	Schottland	Irland	Grossbritannien
1880	13 249 891	8 041 959	6 927 871	28 219 721
1881	14 019 132	8 483 986	7 262 487	29 765 605

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1882 S. 203.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1882 S. 503.

Zieht man hiervon den ausgeführten, sowie den auf Lager befindlichen oder mit Holzgeist versetzten nach dem Betrage der Rückvergütung ab, so beträgt die dem Verbrauch als Getränk verbleibende Menge in Grossbritannien und den dazu gehörigen Ländern:

Ende des Jahres am 31. März	England	Schottland	Irland	Grossbritannien
1880	16 125 183	6 086 401	5 075 368	27 286 952
1881	17 220 389	6 393 716	5 184 953	28 799 058
Für den Kopf verzehrte Menge 1880 .	0,676	1,746	0,967	0,835

Der Reinertrag an Steuern betrug für:

	1880	1881
Spirituosen	13 631 785 £	14 393 572 £
Malz	6 732 279	2 676 482
Bier	—	3 482 271
In Brauereien verbrauchter Zucker	628 406	501 991

Produktion, Einfuhr und Ausfuhr von Spiritus in den Vereinigten Staaten von Nordamerika (in Hektoliter absolut. Alkohol) ergibt sich zu:

Brennperiode, geschlossen am 30. Juni	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr
1863	447 400	33 500	140 500
1864	1 645 500	28 900	62 800
1865	359 400	5 000	37 200
1866	331 600	29 000	49 500
1867	348 300	22 600	71 100
1868	190 100	17 700	52 800
1869	1 202 000	28 500	22 300
1870	1 508 800	28 700	17 400
1871	1 198 800	45 500	14 800
1872	1 276 500	41 500	18 000
1873	1 284 700	43 000	32 400
1874	1 234 000	35 400	44 900
1875	1 234 400	34 100	10 400
1876	1 108 100	28 100	23 200
Kalenderjahre 1877	1 138 300	—	31 500
Kalenderjahre 1878	1 066 000	—	55 600

Milch, Butter und Käse.

Nach Versuchen von A. Mayer[1]) über die Conservirung von Milch wurde das Sauerwerden derselben beim Erwärmen auf 45° beschleunigt, durch 24stündiges Erhitzen auf 55° verzögert; doch nahm die Milch einen an Gebäck erinnernden Geschmack an. Bei 10stündigem

1) Milchzeit. 1882 S. 321.

Erhitzen auf 55° trat dieser Geschmack weniger hervor, die Milch liess sich aber dennoch einige Tage unverändert aufbewahren. Dieselbe Geschmackveränderung ist auch der zuckerfreien condensirten Milch eigen, welche neuerdings von der First Swiss Alpine Milk Exporting Company in Romanshorn ausgeführt wird. Das günstige Urtheil, welches dieses Präparat in vielen öffentlichen Blättern gefunden hat, wird von Feinschmeckern keineswegs bestätigt werden. Zugleich ist hieraus ein Rückschluss möglich auf die Temperatur, bei welcher diese condensirte Milch gewonnen wird. Mit Borsäure, Kochsalz oder Salicylsäure versetzte Milch zeigte, bei 16° aufbewahrt, Beginn von durch den Geschmack nachzuweisender Säuerung und von Gerinnung:

		Säuerung	Gerinnung
Bei 0,02 Proc.	Borsäure .	Nach 30 Stunden	Nach 47 Stunden
0,04	„ . .	35	47
0,06	„ . .	56	60
0,02	Kochsalz .	26	30
0,04	„ . .	26	32
0,06	„ . .	26	34
0,02	Salicylsäure	33	58
0,04	„	47	82
0,06	„	144	Gerinnt nach 8 Tagen nicht.
Ohne Zusatz		25	Nach 28 Stunden.

Die Zusätze von Borax und Kochsalz waren nicht durch den Geschmack wahrzunehmen, wohl aber von Salicylsäure (vgl. J. 1881. 838). Wenn man nach Zusatz von Borsäure und Kochsalz auf Temperaturen über 60° erhitzt, so kann ohne vorausgehende Säuerung sogleich Gerinnung eintreten durch Niederschlagen des Caseïns. 45° ist nicht hinreichend; 50° gibt aber gute Resultate, da sich die Milch dadurch für einige Tage conserviren lässt, ohne den erwähnten Nebengeschmack anzunehmen. Mayer schlägt daher vor, Milch unter Zusatz von 0,08 Proc. benzoësaurem Natrium oder 0,04 Proc. Borsäure 3 Stunden lang auf 50° zu erwärmen, dann in verschlossenen Gefässen zu versenden.

Milchkochapparate wurden von A. Bertling in Berlin (*D. R. P. Nr. 18318) und Soltmann[1]) angegeben. — Nach Versuchen von Biedert[2]) ist eine dauernde Conservirung nur durch 2stündiges Erhitzen unter Luftabschluss auf 100° zu erreichen. Ein ebenso langes Erwärmen auf 60°, wie auch das Kochen mit den Apparaten von Soltmann und Bertling genügt nur für die Aufbewahrung zu Haushaltzwecken. Durch die Erwärmung auf 60° wird das Aufkochen nicht entbehrlich gemacht, da dies erforderlich ist, um sich gegen Krankheitskeime, Perlsucht u. dgl., in der Milch zu schützen. Uebrigens beruht der Vortheil aller Wärmeeinwirkungen lediglich in der Verhütung der Milchzersetzung; die vielfach gerühmte Einwirkung auf das Caseïn findet nicht statt (vgl. J. 1881. 828).

---

1) Deutsche medicin. Wochenschrift 1882 S. *70.
2) Berliner klin. Wochenschrift 1882 S. 75.

Nach E. Meissl[1]) gelingt es, die Kuhmilch durch Erwärmen derart zu conserviren, dass sie sich in luftdicht verschlossenen Flaschen jahrelang hält, ohne zu gerinnen. Solche Milch rahmt zwar wie jede andere auf, das abgeschiedene Fett lässt sich aber durch Einstellen in warmes Wasser und Schütteln leicht wieder in derselben vertheilen und die Milch unterscheidet sich unmittelbar nach dem Conserviren und noch etliche Wochen oder Monate später in Farbe, Geschmack, Geruch und Reaction wenig oder gar nicht von frisch abgekochter Milch. Frisch gekochte Kuhmilch (I) und dieselbe Milch conservirt und 8 Tage alt (II) reagirten z. B. beide amphoter, gaben schwache Peptonreaction und enthielten:

	I	II
Wasser	86,50	86,44
Proteïn	3,84	3,87
Fett	4,01	4,96
Zucker	4,98	4,94
Asche	0,74	0,73
	100,07	99,94

Endlich aber beginnen sich Veränderungen vorzubereiten, welche sich zuerst an dem talgartigen, mitunter auch ranzigen Geschmack des an der Oberfläche abgeschiedenen Fettes bemerkbar machen. Später wird die conservirte Milch manchmal auch bitter schmeckend, die Reaction bleibt aber immer unverändert. Nach sehr langer, für dieselbe Milch nach den einzelnen Flaschen jedoch verschiedener Zeit ist sie auch im Aussehen völlig verändert, ohne aber geronnen zu sein. Einige Flaschen Milch, die im Frühjahre 1881 conservirt wurden, machten die Reise nach Java und zurück; die eine Hälfte davon langte Ende August in ziemlich gutem Zustande zurück, die andere zeigte das beschriebene Aussehen der bereits veränderten Milch. Das Fett war in Folge der Bewegung zu harten Ballen geformt, die Reaction schwach sauer, der Geruch ranzig, talgartig, der Geschmack schwach bitterlich. Die chemische Untersuchung ergab, dass die Veränderungen hauptsächlich die Stickstoff haltigen Bestandtheile der Milch betreffen, während Fett und Milchzucker nur wenig oder nicht davon berührt werden. Das Fett zeigt das Verhalten des normalen Butterfettes, welches ranzig oder durch langes Stehen am Licht weiss und dabei talgartig schmeckend wurde, ohne dass der Schmelzpunkt und der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren verändert wurde. Das vom Fett und 0,5 Proc. ausgeschiedenem, pulverigem Caseïn getrennte Milchserum schied beim Kochen auch nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure nichts aus, so dass Albumin und Caseïn nicht mehr darin enthalten waren; es gab aber sehr starke Peptonreaction. 10 Kubikcentim. Serum gaben beim Verbrennen mit Natronkalk 52 Milligrm. Stickstoff, entsprechend 3,25 Proc. Proteïn; mit Bleiessig geklärt, gab das Serum im Azotometer sehr wenig Stickstoff, woraus hervorgeht, dass die Hauptmenge des Milchcaseïns in nicht eiweissartige,

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S

vorwiegend Pepton ähnliche Stoffe verwandelt wurde. Weitere Untersuchung der Stickstoff haltigen Bestandtheile des Serums ergab 2 bis 2,5 Proc. eines die Eigenschaften des Peptons zeigenden Stoffes, sehr geringe Mengen Leucin, Tyrosin und Ammoniak, sowie schwache, auf Asparaginsäure und Glutaminsäure deutende Reactionen. Organisirte Fermente waren in der Milch nicht enthalten; die erwähnten Veränderungen können also nicht durch Fermentwirkung, sondern nur durch langdauerndes, gegenseitiges Aufeinanderwirken der einzelnen Milchbestandtheile erzielt sein. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass auch frische Milch, wenn man sie 2 bis 3 Wochen lang auf etwa 60° erwärmt, bitter schmeckend wird und die Fähigkeit verliert, mit Säuren zu gerinnen.

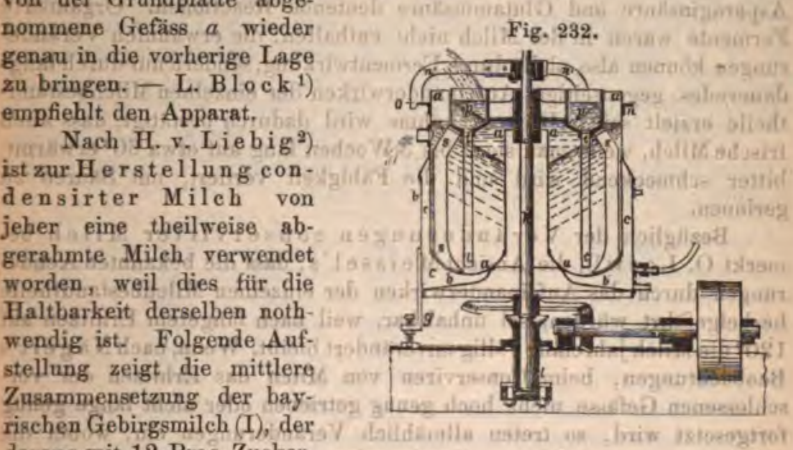
Bezüglich der Veränderungen conservirter Milch bemerkt O. Loew[1]), die Ansicht Meissel's, dass die bekannten Aenderungen durch das Aufeinanderwirken der einzelnen Milchbestandtheile herbeigeführt würden, sei unhaltbar, weil nach längerem Erhitzen auf 120° die Milch jahrelang völlig unverändert bleibt. Wenn, nach Nägeli's Beobachtungen, beim Conserviren von Milch das Erhitzen der verschlossenen Gefässe nicht hoch genug getrieben oder nicht lange genug fortgesetzt wird, so treten allmählich Veränderungen ein, wobei die Milch einen intensiv bitteren Geschmack annimmt und das Caseïn peptonisirt wird. Nägeli führt die Ursache dieser Veränderungen auf Spaltspilze zurück, welche durch die hohe Temperatur sehr geschwächt, aber nicht getödtet waren. Milch, welche im geschlossenen Dampftopf nur 40 Minuten auf 101° erhitzt war, bildete nach 8jähriger Aufbewahrung eine schwach sauer reagirende, bräunliche Flüssigkeit mit einer Fettschicht und einem geringen Bodensatz, letzterer wesentlich ein Anhydrid des Tyrosins. Geruch war kaum wahrnehmbar, der Geschmack war intensiv bitter, der Milchzucker als solcher war vollständig verschwunden und in seine hydrolitischen Spaltungsprodukte, Lactose und Glycose, verwandelt, das Caseïn und Eiweiss vollständig in Pepton übergegangen. Ferrocyankalium mit Essigsäure gab nicht einmal eine Trübung, während Gerbsäure, Alkohol, Mercurinitrat, Phosphorwolframsäure reichliche Peptonfällungen ergaben. Ein Theil des Peptons hatte indess weitere Zersetzung erfahren, da sich Leucin, Tyrosin und Ammoniak in der eingeengten Flüssigkeit leicht nachweisen liessen (vgl. J. 1879. 942).

Der continuirlich wirkende Apparat zur Erwärmung von Milch behufs ihrer Conservirung von A. Fesca in Berlin (D. R. P. Nr. 18 782) besteht aus dem als Rotationskörper gebildeten, mit Dampfmantel *b c* (Fig. 232) umgebenen Gefäss *a*, das mit einem abnehmbaren Rührwerk versehen ist. Dies besteht aus der mit Armkreuz und Nabe versehenen ringförmigen Rinne *p*, in welche die Milch eintritt, in Verbindung mit Röhren *t*, welche die kalte Milch direkt auf den Boden des Gefässes leiten, sowie den Flügeln *s*, welche die Aussenwand des

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 1482.

Gefässes von innen in ihrer ganzen Höhe, sowie einen Theil des Bodens bestreichen, um das Ansetzen fester Stoffe zu verhindern, welche sich beim Erwärmen der Milch ausscheiden. Die Stellschrauben *g*, der abnehmbare Bügel n^1 mit den Nasen *o* dienen dazu, das behufs Reinigens von der Grundplatte abgenommene Gefäss *a* wieder genau in die vorherige Lage zu bringen. — L. Block[1]) empfiehlt den Apparat.

Fig. 232.



Nach H. v. Liebig[2]) ist zur Herstellung condensirter Milch von jeher eine theilweise abgerahmte Milch verwendet worden, weil dies für die Haltbarkeit derselben nothwendig ist. Folgende Aufstellung zeigt die mittlere Zusammensetzung der bayrischen Gebirgsmilch (I), der daraus mit 12 Proc. Zuckerzusatz erhaltenen condensirten Milch (II), desgleichen mit 10 Proc. Zuckerzusatz wie in Milch aus Kempten (III), bezieh. ganz und halb abgerahmt (IV und V):

	I	II	III	IV	V
Wasser	87,4	24,18	27,312	24,663	25,263
Eiweiss	3,5	10,56	11,611	12,204	11,384
Butter	3,75	11,35	12,437	2,756	6,554
Milchzucker	4,60	14,01	15,192	15,966	14,988
Asche	0,75	2,56	0,248	2,755	2,753
Rohrzucker	—	36,59	33,200	41,655	39,072

Milch aus der englischen Schulfarm Cirencester frisch (I) und condensirt (II), desgleichen Sommermilch aus Voralberg (III und IV) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Wasser	47,710	24,133	87,19	25,045
Eiweiss	2,94	8,968	2,76	8,083
Butter	3,05	9,512	4,02	12,780
Milchzucker	5,4	16,928	5,24	16,237
Asche	0,9	2,840	0,79	2,350
Rohrzucker	—	37,517	—	36,425

Milch enthält mehr Fett als Eiweiss; fast alle im Handel vorkommenden Sorten condensirter Milch zeigen aber einen grösseren Gehalt an Eiweiss wie an Butter, sind daher zweifellos von th[illegible] [illegible]erahmter

1) Milchzeit. 1882 S. 657.
2) Forschungen a. d. Geb[illegible]

Milch hergestellt. Die Gesellschaft Luxburg Alpina, deren condensirte Milch 12,1 Proc. Fett und 9,99 Proc. Eiweiss enthielt, ist zu Grunde gegangen, ohne Zweifel mit aus dem Grunde, weil condensirte Milch mit so hohem Buttergehalt nicht haltbar ist und ranzig wird, namentlich wenn sie 29 bis 31 Proc. Wasser hat wie die Kemptener condensirte Milch. Solche an Fett reiche Milch muss nothwendiger Weise theilweise bis zu $^1/_3$ abgerahmt werden, wenn sie als ein Handelsartikel sich erhalten soll, bei welchem Haltbarkeit die erste Bedingung ist, da nur dadurch der Wohlgeschmack bewahrt bleibt (vgl. J. 1879. 943).

Auf Veranlassung des Vereins englischer Milchpächter wurden mehrere Proben condensirter Milch untersucht [1]. 3 Proben ungezuckerter condensirter Milch bestanden aus:

	I	II	III
Wasser	56,96	56,92	51,72
Butter	16,02	17,00	14,33
Caseïn	8,50	7,62	11,69
Milchzucker	16,32	16,22	19,51
Asche	2,20	2,15	2,75
	100,00	100,00	100,00

Dieselben waren nur sehr wenig haltbar. Mit Zucker versetzte Fabrikate hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Wasser	21,68	23,49	22,45	24,53	23,49
Butter	9,22	6,47	10,60	6,22	9,53
Caseïn	9,19	9,27	8,82	9,33	7,43
Zucker	56,98	58,66	55,96	57,72	57,34
Asche	2,23	2,11	2,17	2,09	2,21

Sie waren sämmtlich tadellos, alle aber auch aus mehr oder weniger entrahmter Milch hergestellt, da man beim Eindampfen einer fettreichen Milch auch bei grösster Sorgfalt kein gutes Präparat erhalten kann.

Nach H. Pellet und L. Biard [2]) hatten 2 Proben condensirter Milch folgende Zusammensetzung:

	I	II
Wasser	26,08 Proc.	18,06 Proc.
Asche	1,70	1,70
Milchzucker	13,80	15,80
Krystallisirter Zucker	42,80	41,00
Fett	6,87	12,00
Stickstoffhaltige Substanzen	7,31	11,44

Zur Conservirung von Milch will Busse [3]) dieselbe mit Wasserstoffsuperoxyd versetzen.

Milchkühlung. Auf Grund längerer Versuche spricht sich D. Gäbel [4]) dahin aus, dass die Benutzung des Lawrence'schen

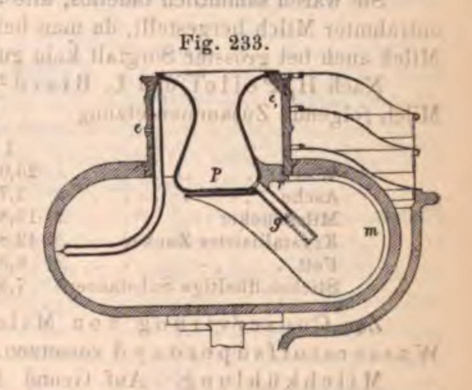
1) Monit. scientif. 1882 S. 516.
2) Revue des Industr. Chim. et Agric. 6 S. 658.
3) Biedermann's Centralbl. 1882 S. 789.
4) Milchzeit. 1882 S. 177.

Milchkühlers für die Ausrahmung der Milch nicht vortheilhaft und dass es viel besser sei, das etwa zur Verfügung stehende Kühlwasser direkt unter den Satten zu verwenden. In den Swartz'schen Gefässen die Milch nur mittels Wasser ohne Zuhilfenahme von Eis zu kühlen, dürfte wenig zweckentsprechend sein, es sei denn, dass besonders reichlich und sehr kaltes Wasser zur Verfügung stände. Aber auch selbst unter diesen Verhältnissen dürften weniger hohe Gefässe bessere Dienste thun, als es die Swartz'schen in gewöhnlicher Grösse vermögen. Immerhin wird der Kühlung der Milch noch viel zu wenig Beachtung geschenkt und liegt hierin eine Hauptursache für die so vielfach auftretenden Butterfehler und schlechten Käse.

Ueber die beim Kühlen der Milch entstehenden Verluste hat W. Fleischmann[1]) Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass der Volumenverlust nicht mehr als 1,26 Proc., der Gewichtsverlust bis 1 Proc. betrug, wenn man den Verlust durch etwaiges Verspritzen oder Vergiessen nicht berücksichtigt. — Nach den Kühlversuchen von W. Schmöger[2]) gab ein Röhrenkühler von C. Kuhne bessere Resultate als der Kühler von Lawrence.

Die neue Milchschleuder von A. Fesca in Berlin (D. R. P. Nr. 16493) soll gleichzeitig und ununterbrochen Rahm und Magermilch in bestimmten gegenseitigen Verhältnissen ausfliessen lassen (vgl. J. 1880. 709)[3]). — Die Laval'sche Schleuder (J. 1880. 707) ist von G. de Laval in Stockholm (D. R. P. Nr. 17423) jetzt dahin verbessert, dass die Ringkanäle, in welchen die getrennten Flüssigkeiten aufstiegen, in Wegfall gekommen sind; dadurch wurde einerseits das Trommelinnere vollständig frei zugänglich, andererseits wurde die Möglichkeit geschaffen, Rahm und Magermilch in der gleichen Entfernung von der Trommelachse austreten zu lassen. Man ist also im Verhältniss der Rahm- zur Magermilchgewinnung unabhängig von Aenderungen in der Rotationsgeschwindigkeit der Trommel und bestimmt dieses gegenseitige Verhältniss je nach der Grösse der Einsätze, welche man bei e (Fig. 233) für den Abfluss der Magermilch anbringt, oder durch Stellung der Schraube, welche die Mündung e_1 für den Abfluss des Rahmes verändert. Der Eintritt der Vollmilch geschieht unter Vermittlung des Trichters P und der am Trennungsflügel m sitzenden Röhre g. Dieser Trichter mit Flügel

Fig. 233.



1) Milchzeit. 1882 S. 753.
2) Milchzeit. 1882 S. 817.
3) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 373.

und Röhre ist mit der Trommel nicht verschraubt, sondern wird einfach auf den abgedrehten Rand aufgesetzt und hält sich während des Schleuderns durch das einseitige Fliehmoment des Flügels mit einer Knagge *r* an der Trommelwand fest. Ein weiterer Vortheil der Construction liegt darin, dass die Milch nicht mehr central, sondern gegenüber der Abzugsstelle für die Magermilch eintritt. Auf diese Weise werden sämmtliche Milchtheilchen gezwungen, einen gleich langen Weg behufs ihrer Scheidung zurückzulegen.

Burmeister u. Wain in Kopenhagen (*D. R. P. Nr. 17541) suchen diejenigen Milchschleudern zu verbessern, welche den Rahm durch messerartige Vorrichtungen aus dem Trommelinnern heraus schälen. Es hat sich bei diesen Maschinen nämlich der Uebelstand gezeigt, dass das eindringende Messer eine Wellenbildung veranlasst, welche den Vorgang der Scheidung beeinträchtigt. Deshalb ist hier an der Trennungsplatte eine Flansche angebracht, die mit der Platte einen schmalen Ringkanal bildet, in welchem das röhrenförmige Messer läuft. Die Wellenbildung kann sich also nicht über das Trommelinnere ausbreiten. Um die Stärke der abzurahmenden Schicht genau reguliren zu können, ist das röhrenförmige Messer durch Schraube und Handrad zu verstellen.

Versuche mit der Schälcentrifuge von Nielsen und Petersen (vgl. J. 1880. 710) von W. Fleischmann[1]) ergaben sehr günstige Resultate. — K. Flaack[2]) bespricht die Verwendung der Schleuder in der Milchwirthschaft; über Leistung, Preis u. dgl. gibt er folgende Zusammenstellung:

Bezeichnung der Centrifuge	Marke bezw. Nummer	Leistung in der Stunde Liter	Preis der Maschine Mark	Anlagekosten für 100 Liter stündlicher Leistung Mark
de Laval	I	250	700	280
„	II	500	1650	330
Nielsen und Petersen	I	250	1000	400
„	II	500	1550	310
Lefeldt	0	225	650	289
„	II	625	1650	264
„	IV	1250	2650	212
Fesca	I	300	1120	457
„	II	150	1370	747
„	III	75	870	1160
H. Petersen	M 100	450	2100	467
„	„	900	3500	389

1) Milchzeit. 1882 S. 593 und 609.
2) Milchzeit. 1882 S. 354.

Die Angaben von Mann u. A.[1]), dass sich der Schleuderbetrieb nicht für die Käsefabrikation eigne, werden von Fleischmann[2]) und D. Gäbel[3]) widerlegt.

Aus dem mit der Petersen'schen Schälcentrifuge gewonnenen Rahm durch Kneten gewonnene Butter hatte nach W. Fleischmann[4]) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Wasser	10,871	16,431	12,459	11,061
Fett	84,677	83,040	86,092	86,713
Proteïnstoffe	0,644	0,224	0,798	0,786
Milchzucker	0,506	0,050	0,156	0,450
Asche	3,302	0,255	0,495	0,990
	100,000	100,000	100,000	100,000

Der Gehalt an Milchzucker wurde aus der Differenz berechnet, alle übrigen Bestandtheile der Butter wurden direkt bestimmt. Butter N. I war stark gesalzen, II aus dem mit Wasser gewaschenen nochmals durch die Schleuder gegebenen Rahm gewonnen und schwach gesalzen, III durch sofortiges Verkneten von süssem Rahm ohne Salz, IV desgl. mit Salz gewonnen. 2 andere Proben waren aus Centrifugenrahm dargestellt, den man mit Wasser behandelt, zum zweiten Mal durch die Centrifuge gegeben, schwach angesäuert und dann vermittels Handbutterfasses ausgebuttert hatte. Die Probe V war ungesalzen geblieben und die Probe VI schwach gesalzen worden:

	V	VI
Wasser	12,760	10,355
Fett	86,326	88,076
Proteïnstoffe	0,481	0,358
Milchzucker	0,223	0,334
Asche	0,210	0,877
	100,000	100,000

Fleischmann hält es darnach für sehr wohl möglich, feine Butter für den raschen Verbrauch ohne Butterfass durch Verkneten des Rahmes zu bereiten, namentlich dann, wenn man den consistenten Rahm vorher gründlich auswäscht, d. h. wenn man ihn nach der Behandlung mit reinem lauwarmen Wasser nochmals durch die Schleuder gibt.

Vergleichende Versuche mit dem holsteinischen und Swartz'schen Aufrahmungsverfahren wurden von M. Schmöger[5]) ausgeführt. Wenn darnach das Swartz'sche Verfahren keine Mehrausbeute, eher eine Minderausbeute an Butter gegenüber dem holsteinischen Verfahren in Aussicht stellt, so wird doch darauf hingewiesen, dass ja auch beim holsteinischen Verfahren gewisse Störungen im Betriebe auftreten, vor denen man beim Swartz'schen Verfahren sicher ist,

1) Milchzeit. 1882 S. 274, 410.
2) Milchzeit. 1882 S. 612.
3) Milchzeit. 1882 S. 513.
4) Bericht über die Wirksamkeit des milchwirthsc[illegible] Raden 1881.
5) Milchzeit. 1882 S. 17.

und dass ja vor allem auch die Güte der Produkte in Betracht kommt. In der Güte der Butter konnte hier ein durchgehender Unterschied nicht festgestellt werden, wohl aber war er bei dem aus der Magermilch fabrizirten Backsteinkäse deutlich. — E. Ahlborn in Hildesheim (*D. R. P. Nr. 18542) beschreibt eine Vorrichtung zum Abrahmen der Milch.

Das Becker'sche Aufrahmungsverfahren ist nach weiteren Versuchen von W. Fleischmann[1]) (vgl. J. 1881. 828) höchst umständlich und zeitraubend. Der Aufrahmungsprocess verlief ganz befriedigend, auf keinen Fall jedoch besser, als bei irgend einem der älteren Aufrahmungsverfahren. Es betrug nämlich der zwischen 77,06 und 89,66 Proc. schwankende Ausrahmungs-Grad im Mittel 84,9 Proc., d. h. es gelangten von dem gesammten in der Milch vorhandenen Fett durchschnittlich 84,9 oder rund 85 Proc. in den Rahm. — Der Probebutterungsapparat von Jakobsen[2]) wird von Fleischmann[3]) empfohlen.

Milchprüfung und Milchfehler. Als fadenziehende, schleimige, lange Milch oder auch als Fadenmilch bezeichnet man einen Milchfehler, welcher sich dadurch auszeichnet, dass sonst normal erscheinende Milch nach einigem Stehen eine schleimige Beschaffenheit annimmt und sich jetzt in lange Fäden ausspinnen lässt. A. Schmidt[4]) hat nun als Ursache dieser Milchveränderung kleine, runde, stark lichtbrechende Organismen von 0,001 Millim. Durchmesser nachgewiesen, welche bei Anwendung der stärksten Vergrösserung Bewegungserscheinungen erkennen lassen. Sie finden sich als vereinzelte Mikrokokken ungemein häufig, aber auch in Form von Rosenkranzketten, welche nicht selten aus 15 und mehr einzelnen Gliedern zusammengesetzt sind. Weit seltener werden Zooglöacolonien der Kügelchen angetroffen. Bringt man einen Tropfen fadenziehender Milch zu frischer Milch und lässt die Flüssigkeit in einem Becherglase bei Zimmerwärme ruhig stehen, so fällt es zunächst auf, dass sich entweder nur eine sehr winzige, oder auch gar keine Rahmschicht absetzt. Prüft man dann die Consistenz dieser Milch von Zeit zu Zeit mittels eines Glasstabes, so wird man nach etwa 18 bis 24stündigem Stehenlassen wahrnehmen, dass sich die geimpfte Flüssigkeit in mehr oder weniger deutliche Fäden ausziehen lässt. Gleichzeitig ist ihre Reaction ausgesprochen sauer geworden. Je länger nun die Milch stehen bleibt, desto zähflüssiger wird sie und nach Ablauf von etwa 48 Stunden besitzt sie eine derartige Beschaffenheit, dass man nunmehr das Becherglas umwenden kann, ohne dass auch nur ein Tropfen Flüssigkeit verloren ginge. Es ist bemerkenswerth, dass bei dieser Gährung weder Mannit, noch Kohlensäure nachgewiesen werden kann. Bei der mikroskopischen Untersuchung findet man in dieser dicken Flüssigkeit

1) Milchzeit. 1882 S. 433.
2) Fleischmann's Molkereiwesen S. 589.
3) Milchzeit. 1882 S. 369 und 385.
4) Landwirthschaftl. Versuchsst. 27 S. 91.

das Caseïn in Form kleiner runder Scheibchen ausgeschieden, welche man ganz zwanglos zu den Sphärokrystallen zählen kann. Durch ihre Färbung auf Zusatz von Jod, ihr geringeres Lichtbrechungsvermögen, sowie durch ihr Beisammenliegen in Nestern unterscheiden sich diese Scheibchen sehr leicht von den kleinsten Milchkügelchen und vermöge ihrer Beimengung erhält die Milch bei der schleimigen Gährung einen hohen Grad von Zähflüssigkeit. Beim längeren Stehen geht die Fadenmilch in Fäulniss über. Die günstigste Temperatur für diese Schleimgährung ist 30 bis 40°, bei 60° wird das Ferment vernichtet. 0,1 Proc. Borsäure sind wirkungslos, durch 0,5 bis 1 Proc. wird das Ferment in seiner Entwickelung gehemmt, aber nicht getödtet. Gelangt, was ja beim Auftreten des Milchfehlers leicht festzustellen ist, das Ferment erst ausserhalb des Euters in die Milch hinein und spielen bei dieser Ansteckung die Milchgeräthe eine hervorragende Rolle, so dürfte die Tilgung durch eine gründliche Behandlung der Geräthe und des Aufrahmungsraumes mit möglichst heissem Wasser sehr einfach zu bewirken sein. Sollte indessen das Ferment mit der Milch dem Euter entströmen, so würde ausserdem noch eine Erwärmung der Milch auf 65° angezeigt sein, ehe dieselbe der technischen Verwerthung überwiesen wird.

Der Einfluss der Schlempefütterung auf die Beschaffenheit der Milch ist nach Ableitner[1]) keineswegs als nachtheilig zu bezeichnen.

Die (bekannte) Zusammensetzung der Milch bespricht R. Haines[2]), — O. Hehner[3]) die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht, dem Fettgehalt und der Trockensubstanz der Milch. Darnach erhält man die fettfreie Trockensubstanz, wenn man den Gesammtrückstand mal 0,725 zum spec. Gew. der Milch zuzählt, die Summe durch 4,33 (3,605 + 0,725) theilt. Zieht man die erhaltene Zahl vom Gesammtrückstand ab, so erhält man den Fettgehalt.

Bei dem Lactodensimeter von G. Recknagel in Kaiserslautern (D. R. P. Nr. 16 632) ist jede Einheit der dritten Decimale des specifischen Gewichtes durch einen Zwischenraum von 5 Millim. ausgedrückt und in 5 gleiche Theile getheilt. Das Scalenrohr und der untere als Ballast dienende Theil ist aus Metall, der mittlere Theil aus Hartgummi hergestellt.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz der Milch werden nach L. Janke[4]) in einem sehr dünnwandigen, etwa 50 Kubikcentim. fassenden Schälchen ungefähr 10 Grm. Milch und 20 Grm. völlig trockener Seesand genau abgewogen, auf dem Wasserbade eingedampft, bei 100° völlig ausgetrocknet, über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen. Nun wird das Schälchen mit Inhalt zerrieben, in eine Filtrir-

1) Milchzeit. 1882 S. 689.
2) Journ. Franklin Inst. 1882 S. 269.
3) Analyst 7 S. 129.
4) Chem. Centralbl. 1882 S. 13.

papierhülse gebracht und in dem Apparate von Soxhlet mit Aether ausgezogen, um den Fettgehalt zu bestimmen. Auch die direkte Fettbestimmung in der Milch nach Soxhlet gibt befriedigende Resultate (vgl. S. 926).

Wie P. Vieth[1]) zeigt, vermindert sich der Trockensubstanzgehalt der Milch beim Aufbewahren. Im Mittel von 5 Versuchen verlor Milch beim Aufbewahren in 2 Tagen bei 10 bis 15° 0,30, bei 19 bis 21° 0,78 Proc., in 4 Tagen 1,0 bezieh. 1,92 Proc. Trockensubstanz. Dieser Verlust kann nicht auf Rechnung des Zerfalles von Milchzucker in Milchsäure geschrieben werden, sondern es müssen noch weitere Zersetzungen vor sich gehen und zwar solche, bei denen auch unter oder bei 100° flüchtige Verbindungen entstehen. Es ist hier in erster Linie an alkoholische Gährung, welche wiederum den Milchzucker betrifft, zu denken; ob auch die übrigen Bestandtheile und in wie weit sie etwa an einer so schnellen Zersetzung theilnehmen, bedarf noch weiteren Nachweises. Jedenfalls aber zeigen die ausgeführten Versuche, dass die Bestimmung der Trockensubstanz in saurer Milch, selbst wenn dieselbe erst wenige Tage alt ist, unter Umständen Resultate liefern kann, welche ein durchaus abweichendes Bild von dem ursprünglichen Gehalt der noch süssen Milch an Trockensubstanz geben.

Vieth[2]) hat ferner die Veränderung des Fettgehaltes der Milch während des Kleinverkaufes untersucht. Die Milchlieferanten für die Aylesbury-Dairy Company, ein sehr bedeutendes Milchverkaufgeschäft in London, müssen alle Milch gleich nach dem Melken auf einem Lawrence'schen Apparat kühlen. Sie wird dann in stundenlanger Fahrt mit der Bahn nach London, dann mit Wagen zu den Geschäftsräumen der Gesellschaft und nach entsprechender Umfüllung den Kunden zugeführt, nachdem aus jeder Kanne, bevor sie den Hof verlässt, eine Probe genommen ist, von welcher das spec. Gew. bestimmt wird. Es wurde nun von der gut gemischten Milch bei der Abfahrt um 1 Uhr eine Probe genommen, dann während der Rundfahrt bei den Kunden um 2 Uhr 45 Minuten und um 5 Uhr 20 Minuten. Sämmtliche 3 Proben waren aus dem in der Nähe des Bodens der Kanne befindlichen Hahn abgelassen:

Probe entnommen um	Spec. Gewicht	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
1 Uhr	1,0335	13,05	3,30	9,75 Proc.
2 „ 45 Minuten .	1,0335	13,13	3,40	9,73
5 „ 20 „ .	1,0330	13,24	3,50	9,74

Diese Zahlen zeigen, dass eine für praktische Verhältnisse nur unwesentlich zu nennende Veränderung des Fettgehaltes vor sich gegangen war, und stimmt dieses Resultat durchaus mit den Erfahrungen überein, welche Vieth täglich an den regelmässig durch die Inspektoren der Gesellschaft von deren Leuten entnommenen Milchproben zu machen

1) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhalt. 1882 S. 191; Analyst 7 S. 213.
2) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhalt. 1882 S. 195.

Gelegenheit hat. Nur eine Milch zeigte ein erheblich abweichendes Verhalten; es wurden daher von dieser 3 Proben genommen und zwar die erste von der eben eingelieferten und gut durchgemischten Milch, die zweite und dritte nach 1stündigem ruhigen Stehen, beziehungsweise von oben geschöpft und vom Hahn abgezapft. Die Proben zeigten die folgende Zusammensetzung:

Probe entnommen um	Spec. Gewicht	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
12 Uhr	1,0330	13,36	3,90	9,46 Proc.
1 „ von oben .	1,0245	20,96	11,50	9,46
1 „ vom Hahn .	1,0340	12,40	2,90	9,50

Die Milch wurde ferner kurz vor dem Verlassen des Geschäftes gut gemischt und eine Probe genommen; ferner wurden während der Fahrt und bei der Rückkehr Proben genommen, welche folgende Zusammensetzung zeigten:

Probe entnommen um	Spec. Gewicht	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
1 Uhr	1,0325	13,30	3,90	9,40 Proc.
2 „	1,0345	12,04	2,50	9,54
3 „	1,0350	11,86	2,30	9,56
4 „	1,0305	15,80	6,40	9,40
5 „	1,0290	16,32	6,90	9,42

Diese Milch wurde nun nicht mehr zum Verkaufe ausgeschickt. Jedenfalls sollte dieses Verhalten einer Milch zur Vorsicht mahnen bei der Abgabe eines Urtheiles über Milchproben, welche beim Kleinverkauf entnommen werden (vgl. J. 1881. 833).

Die (bekannten) Apparate zur optischen Milchprobe u. dgl. werden von Zweifel[1]) besprochen. — Die optischen Fettbestimmungsapparate von Feser (J. 1879. 938) und Mittelstrass (J. 1880. 702) ergaben nach H. v. Peter[2]) Fehler bis zu 2 Proc. Fett.

Von A. Jörgensen[3]) mit dem Refractometer von Abbe ausgeführte Untersuchungen der Milch ergaben, dass die Milchkügelchen keinen Einfluss auf den Brechungsindex ausüben; der Apparat gibt nur über die Beschaffenheit des Serums Aufschluss. Der Brechungsindex der Milch bewegt sich zwischen 1,3470 und 1,3515; der Index steht in keinem Verhältniss zum Fettgehalt, da eine sehr magere Milch einen sehr hohen Index gab. Ein Zusatz von 10 Proc. Wasser zur Milch gibt einen unter der niedrigsten Grenze stehenden Index, welchen die untersuchte Milch überhaupt zeigt. Ein Zusatz von abgerahmter zur süssen Milch kann aus dem oben angeführten Grunde mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

Die aräometrische Fettbestimmung in der Milch nach Soxhlet (J. 1880. 704) ergab nach Versu[illegible] A. Ott[4]) und

1) Bullet. de Mulhouse 51 S. *40[illegible]
2) Milchzeit. 1882 S. 755.
3) Landwirthschaftl. Jahrb. 1[illegible]
4) Milchzeit. 1882 S. [illegible]

R. Emmerich[1]) mit der Gewichtsanalyse gut stimmende Resultate. — F. Soxhlet[2]) selbst hat sein Verfahren nunmehr auch für Magermilch eingerichtet. Zu diesem Zweck werden 15 Grm. von der Masse einer Stearinkerze mit 25 Kubikcentim. Alkohol und 10 Kubikcentim. der für Ausführung der Bestimmung vorräthigen Kalilauge von 1,27 spec. Gew. einige Minuten im Wasserbade erhitzt bis Alles klar gelöst ist und mit Wasser zu 100 Kubikcentim. aufgefüllt. Die Lösung scheidet beim Erkalten nach längerem Stehen Seife aus, welche sich aber durch Erwärmen auf etwa 30° wieder löst und 2 bis 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt. Von dieser Lösung setzt man den in die Schüttelflasche eingemessenen 200 Kubikcentim. Magermilch 0,4 bis 0,5 Kubikcentim. zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau so wie bei ganzer Milch. Das specifische Gewicht des aus fettfreier Milch abgeschiedenen Aethers wurde dem gleich gesetzt, welches gefunden wurde als Wasser, Kalilauge und wasserhaltiger Aether genau so wie die entsprechende Mischung mit Milch behandelt wurde; das specifische Gewicht solchen Aethers ist geringer als das des bei 17,5° mit Wasser gesättigten Aethers, nämlich 0,7211 gegen 0,7226. (Die verdünnte Lauge entzieht dem Aether Wasser.) Auch für die aus Magermilch abgeschiedene Aetherfettlösung beträgt die Korrektur für die Temperatur für 1° C. einen Grad am Aräometer.

Tabelle über den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprocenten nach dem spec. Gewicht der Aetherfettlösung bei 17,5°.

Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.	Spec. Gew.	Fett Proc.
21,1	0,00	25,0	0,37	29,0	0,74	33,0	1,10	37,0	1,47	41,0	1,87
21,2	0,01	25,2	0,39	29,2	0,76	33,2	1,12	37,2	1,49	41,2	1,89
21,4	0,03	25,4	0,40	29,4	0,78	33,4	1,14	37,4	1,51	41,4	1,91
21,6	0,05	25,6	0,42	29,6	0,80	33,6	1,15	37,6	1,53	41,6	1,93
21,8	0,07	25,8	0,44	29,8	0,81	33,8	1,17	37,8	1,55	41,8	1,95
22,0	0,09	26,0	0,46	30,0	0,83	34,0	1,19	38,0	1,57	42,0	1,97
22,2	0,11	26,2	0,48	30,2	0,85	34,2	1,21	38,2	1,59	42,2	1,99
22,4	0,13	26,4	0,50	30,4	0,87	34,4	1,23	38,4	1,61	42,4	2,01
22,6	0,15	26,6	0,51	30,6	0,88	34,6	1,24	38,6	1,63	42,6	2,03
22,8	0,17	26,8	0,53	30,8	0,90	34,8	1,26	38,8	1,65	42,8	2,05
23,0	0,19	27,0	0,55	31,0	0,92	35,0	1,28	39,0	1,67	43,0	2,07
23,2	0,21	27,2	0,57	31,2	0,94	35,2	1,30	39,2	1,69		
23,4	0,23	27,4	0,59	31,4	0,95	35,4	1,32	39,4	1,71		
23,6	0,25	27,6	0,60	31,6	0,97	35,6	1,33	39,6	1,73		
23,8	0,26	27,8	0,62	31,8	0,99	35,8	1,35	39,8	1,75		
24,0	0,28	28,0	0,64	32,0	1,01	36,0	1,37	40,0	1,77		
24,2	0,30	28,2	0,66	32,2	1,03	36,2	1,39	40,2	1,79		
24,4	0,31	28,4	0,68	32,4	1,05	36,4	1,41	40,4	1,81		
24,6	0,33	28,6	0,70	32,6	1,06	36,6	1,43	40,6	1,83		
24,8	0,35	28,8	0,72	32,8	1,08	36,8	1,45	40,8	1,85		

1) Zeitschrift f. Biologie 18 S. 1.
2) Zeitschrift des landw. Vereins in Bayern 1882 S. 18.

Um einen Zusatz von Soda zur Milch nachzuweisen, wird nach W. Bachmeyer[1]) die alkalisch reagirende Milch abgerahmt; dann versetzt man je 15 Kubikcentim. derselben in flachen Porzellanschalen mit 3, 5 und 10 Kubikcentim. Tanninlösung und lässt 8 bis 12 Stunden stehen. Enthält 1 Liter Milch auch nur 0,3 Grm. Soda, so entsteht eine schmutzig blaugrüne Farbe, welche auf Zusatz von Essigsäure vorübergehend roth wird.

Der Nachweis von Benzoësäure gelingt nach E. Meissl[2]) am sichersten dadurch, dass man 250 bis 500 Kubikcentim. Milch mit einigen Tropfen Kalk- oder Barytwasser alkalisch macht, auf $^1/_4$ eindampft, dann mit Gypspulver oder Sand gemischt auf dem Wasserbade zur Trockne bringt. Die trockene Masse wird gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3 bis 4 mal mit 50procentigem Alkohol kalt ausgeschüttelt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Barytwasser neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit wenig Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten die Benzoësäure fast rein hinterlässt. Zur quantitativen Bestimmung trocknet man bei 60° oder im Exsiccator, wägt, vertreibt die Benzoësäure durch Sublimation und wägt den Rückstand zurück. Die Sublimation nimmt man am besten auf dem Wasserbade derart vor, dass man das Schälchen mit einem anderen gleich grossen, darüber gestürzten Glasschälchen oder Uhrglase bedeckt. Sobald die Benzoësäure zu sublimiren beginnt, erscheint der ganze, durch die Schälchen abgegrenzte Luftraum mit feinen Flimmern von Benzoësäure erfüllt. Diese Erscheinung tritt schon bei Gegenwart sehr kleiner Mengen ein und ist sehr charakteristisch. Sobald sich der grösste Theil der Benzoësäure am oberen Schälchen abgesetzt hat, entfernt man dieses und benutzt den Inhalt zu qualitativen Reactionen. Das untere erhitzt man unbedeckt noch einige Zeit, bis alle Benzoësäure verflüchtigt ist. Die qualitative Reaction mit neutralem Eisenchlorid gelingt am schönsten, wenn man die in Wasser gelöste Benzoësäure zuvor mit einem Tropfen essigsaurem Natron versetzt.

Zur Nachweisung der Borsäure werden 100 Kubikcentim. Milch mit Kalkmilch alkalisch gemacht, verdampft und verascht. Die Asche löst man in möglichst wenig Salzsäure, filtrirt, verdunstet zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenig stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinctur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart von Borsäure erscheint der trockene Rückstand zinnober- bis kirschroth. Selbst 0,001 bis 0,002 Proc. Borsäure lassen sich auf diese Weise in der Milch auffinden. Concentrirte Salzsäure gibt mit Curcumatinctur zwar auch eine kirschrothe Färbung, die aber einerseits auf Wasserzusatz sofort verschwindet, andererseits beim Eintrocknen in Braun übergeht. [illegible] Borsäurefärbung erst

1) Zeitschrift f[illegible]
2) Zeitschrift [illegible]

beim Trocknen hervortritt und nachher nur durch viel oder kochendes Wasser aufgehoben wird. Die rothe Färbung haftet sehr hartnäckig an den Gefässen, ist aber durch Alkohol leicht zu entfernen. Selbstverständlich kann die mit Curcuma geprüfte Asche noch zur weniger sicheren Flammenreaction benutzt werden.

G. Cramer[1]) bespricht die Anforderungen an eine gesunde Milch; er empfiehlt mikroskopische Prüfung derselben.

W. v. d. Becke[2]) gibt eine empfehlenswerthe Darstellung der Milchprüfungsmethoden.

Ueber die Verdauung der Kuhmilch hat J. Uffelmann[3]) Versuche ausgeführt. Die Ausnutzung der festen Stoffe der Kuhmilch im Darmtractus fand er bei sich zu 90,5 Proc., bei Säuglingen zu 92,5 Proc. im Mittel. (Bei Erwachsenen fand Gerber 92,2 Proc., Rubner 89,8 bis 92,3 Proc.) Vom Milchzucker geht nichts in die Faeces über, vom Eiweiss werden 98,4 bis 99,2 Proc. beim Erwachsenen ausgenutzt, beim Säugling 98,2 bis 99,2 Proc., vom Aetherextract 93,4 bis 95,6 Proc., von den anorganischen Salzen 44,2 bis 56,6 Proc. Das Kochen der Milch bei gewöhnlichem oder höherem Druck zerstört Fermente und niedere Organismen, erhöht aber nicht direkt die Verdaulichkeit (vergl. S. 914). Die beim Kochen an der Luft sich bildende Kochhaut enthält alle Bestandtheile der Milch in verändertem Verhältniss. Manche der zur Beförderung der Verdauung empfohlenen Zusätze wirken günstig, indem sie die klumpige Gerinnung der Milch im Magen verhindern und so eine vollständigere Peptonisirung herbeiführen. Am meisten empfiehlt sich die Milch mit 0,2 Proc. Salzsäure im Verhältniss 10 : 7,5 Volumen oder mit 0,4 Proc. Salzsäure im Verhältniss 5 : 7 allmählich zu mischen, indem die Milch in die Säure eingegossen wird. Nach 24stündigem Stehen enthält diese Mischung reichlich Pepton; sie kann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat oder auch ohne diese als Nahrung dienen. Buttermilch gibt im Magensaft lockere, leicht verdauliche Flocken, doch ist ihr hoher Gehalt an Milchsäure unter Umständen lästig (vergl. J. 1881. 830).

Zur Herstellung künstlicher Muttermilch soll nach O. Lahrmann in Altona (D. R. P. Nr. 19777) Milch mit der erforderlichen Menge Zucker, Rahm oder Wasser versetzt, dann mit Pankreasferment behandelt werden, bis der überschüssige Theil der durch Säuren fällbaren Eiweissstoffe in Peptone oder peptonartige Stoffe übergeführt ist.

Butteruntersuchung. J. Munier[4]) schmilzt zur Ausführung des Reichert'schen Verfahrens (J. 1879. 944) die Butter auf dem Wasserbade, lässt absetzen und giesst auf ein warmes, trockenes Filter

1) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhalt. 1882 S. 143.

2) W. v. d. Becke: Die Milchprüfungsmethoden. Bremen 1882. Preis 2,8 Mark.

3) Archiv f. d. ges. Physiolog. 29 S. 339.

4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 394.

mit der Vorsicht, dass kein Wasser auf das Filter kommt. Von der klar filtrirten Butter wiegt man 2,5 Grm. in einem Kolben ab und versetzt sie mit 5 Kubikcentim. einer Lösung von 20 Grm. Aetzkali in 100 Kubikcentim. 70procentigem Alkohol. Die Butter ist beim Erwärmen in wenigen Sekunden verseift. Die letzten Reste Alkohol werden mittels Hindurchsaugen von Luft entfernt; dann wird die Seife in 50 Kubikcentim. Wasser gelöst, mit 20 Kubikcentim. verdünnter Phosphorsäure zersetzt und unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen destillirt. 50 Kubikcentim. des filtrirten Destillates werden alsdann mit 0,1-Normalammoniak titrirt. Die Untersuchung von Butter aus grossen Molkereien ergab nun folgende Ergebnisse:

Butter	1880			1881									
	Okt.	Nov.	Dez.	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	August 3.	August 17.	Sept.
	Die flüchtigen Fettsäuren sättigten Kubikcentimeter 0,1-Normalalkali												
I	11,0	11,2	11,1	11,1	13,0	13,5	13,1	13,1	12,7	12,7	11,9	12,0	11,9
II	11,2	11,4	10,8	10,9	12,3	13,5	13,1	12,8	12,7	13,8	13,2	—	11,8
III	10,4	10,5	9,2	10,4	11,1	12,1	12,5	13,7	12,4	13,9	12,1	11,6	11,8
IV	—	—	—	—	—	—	14,5	—	14,1	13,7	11,1	11,7	11,7
V	—	—	—	11,0	—	—	—	13,9	13,5	12,8	11,8	—	11,5
	Procent feste Fettsäuren.												
I	89,17	89,50	88,50	89,50	87,50	87,60	87,76	88,33	88,70	88,10	88,10		88,90
II	89,10	89,68	88,86	89,65	89,10	87,80	87,96	88,86	88,56	86,60	87,30		88,80
III	89,97	90,17	89,50	89,83	90,10	88,80	88,80	87,83	89,00	86,10	88,40		88,90
IV	—	—	—	—	—	—	87,33	—	87,50	86,10	89,30		89,10
V	—	—	—	89,60	—	—	—	87,96	88,20	88,06	88,80		88,70

I Amsterdam'sche Molkerei. II Rahmbutterfabrik. III Israelitische Molkerei. IV Friesland. V Hoheveen.

Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren erscheint somit von Oktober bis Januar am niedrigsten, während der der festen entsprechend erhöht ist. Im Februar zeigt sich plötzlich eine sehr merkliche Steigerung der flüchtigen Fettsäuren, die ungefähr bis August anhält, dann aber wieder stetig abnimmt. Die niedrigsten Zahlen bleiben beträchtlich hinter der von Reichert u. A. festgestellten Grenze (12,5 bis 14 Kubikcentim. 0,1-Normalalkali) für gute Butter zurück, so dass eine Butter, welche 10 Kubikcentim. 0,1-Normalalkali braucht, hiernach als schon mit etwa 25 Proc. fremdem Fett verfälscht anzusehen wäre. Wie oft mag wohl daraufhin ein ehrlicher Händler verdächtigt worden sein (vgl. S. 937)? Munier schlägt nun vor, für die verschiedenen Monate auch verschiedene untere Grenzen anzusetzen: für August bis Oktober 11 Kubikcentim., Oktober bis März 10 Kubikcentim., März bis Mai 12,1 Kubikcentim. und für Mai bis August 12,4 Kubikcentim. 0,1-Normalalkali.

Magnier de la Source[1]) fand in 2 Proben Butter von Kühen, die mit Oelkuchen gefüttert waren, 89,1 und 89,4 Proc. unlösliche Fett-

1) Répert. Pharm. 38 S. 44[illegible]

säuren. Er bezeichnet es daher als nicht gerechtfertigt, wenn, wie das in Frankreich üblich ist, eine Butter mit mehr als 88 Proc. unlöslichen Fettsäuren schon als verfälscht bezeichnet wird.

Nach Th. Taylor[1]) soll Butter bei 75facher Vergrösserung im polarisirten Lichte untersucht werden; bei Gegenwart von Oleomargarin finden sich sternförmige Krystalle und Polarisationserscheinungen (vgl. J. 1881. 838). — Uebergiesst man ferner ein Körnchen Butter mit 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so gibt reine Butter eine weisslichgelbe undurchsichtige Flüssigkeit. Nach 5 Minuten ändert sich das Aussehen der Flüssigkeit dadurch, dass sich vom Rande aus das Auftreten einer sehr blass scharlachrothen Färbung bemerklich macht. Nach 30 Minuten ist diese letztere Färbung deutlicher hervorgetreten. Frisches Oleomargarin aus Rindstalg gibt sofort eine durchsichtige bernsteingelbe Flüssigkeit, die nach 20 Minuten tief karmoisinroth gefärbt erscheint. Altes oder ranziges Oleomargarin aus Rindstalg gibt sehr rasch eine durchsichtige bernsteingelbe Flüssigkeit, welche in weniger als 20 Minuten dunkelbraun und undurchsichtig wird. Frisches Oleomargarin aus Speck gibt sehr rasch eine durchsichtige bernsteingelbe, jedoch etwas dunkler gefärbte Flüssigkeit, als dies bei der Behandlung von altem Oleomargarin aus Rindstalg mit Schwefelsäure der Fall ist. In einer halben Stunde geht die Färbung in dunkelbraun über. Frisches Oleomargarin aus einem Pflanzenfett, z. B. aus Kokusnussöl, gibt eine durchsichtige sehr blass bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit, die in etwa 30 Minuten eine blassrothe leicht ins Violette spielende Färbung annimmt.

W. Osten in Hamburg (*D. R. P. Nr. 19078 u. 20695) bringt 50 Grm. Butter in einen graduirten Glascylinder, stellt diesen in warmes Wasser und liest nach dem Schmelzen die Menge des abgeschiedenen Nichtfettes ab.

Das sogenannte Margarimeter (J. 1881. 839), mit welchem ein Zusatz von Kunstbutter aus dem bei 100° mittels Senkwaage bestimmten spec. Gew. erkannt werden soll, ist nach D. Gäbel[2]) völlig unbrauchbar, da ein Unterschied von 1° Wärme schon einem angeblichen Gehalt von 5 Proc. Margarin an der Spindel entspricht.

Um bei der Herstellung von Milchzucker von Casein freie Molken zu bekommen, soll man nach L. H. White in Cleveland (Am. P. Nr. 258841) die Molke mit wenig Salzsäure zum Sieden erhitzen, dann filtriren (vgl. J. 1881. 709).

Kokosinski[3]) will Molke 1 Stunde lang auf 110° erhitzen, um das Milchsäureferment zu zerstören, dann zur Gewinnung von Hefe mit Zucker versetzt, zur Gährung bringen. Die von der Hefe getrennte alkoholische Flüssigkeit soll zur Herstellung von Essig verwendet werden.

1) L'Industrie Laitière 1881; Milchzeit. 1882 S. 27.
2) Milchzeit. 1882 S. 437.
3) Monit. de Prod. Chim 12 S. 194.

Zur Herstellung von Labessenz wird nach J. Nessler[1]) ein frischer Labmagen in möglichst kleine Stückchen zerschnitten, dann werden 2 Liter Wasser, in welchem vorher 100 Grm. Kochsalz gelöst wurden, darauf gegossen und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden werden 200 Kubikcentim. 90° Weingeist zugesetzt und das Ganze unter öfterem Umrühren 3 Wochen in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen, dann abgegossen und so viel Fliesspapier hineingebracht, dass dieses eben damit bedeckt ist. Nach mehreren Wochen, während welcher das Gefäss gut geschlossen bleiben muss, wird die Labessenz in Flaschen abgezogen und aufbewahrt. Eine solche Flüssigkeit, welche in einer stehenden aber gut verkorkten Flasche im Laboratorium stehen blieb, hat während 2 Jahren in ihrer Wirksamkeit nur von 1 : 6000 zu 1 : 5450 abgenommen (vgl. J. 1881. 831).

Die Zusammensetzung und der Reifungsprocess des Emmenthaler Käses wurden von U. Weidemann[2]) untersucht. Der Gehalt des Käses an Wasser, Fett und fettfreiem Rückstand betrug:

Nr.	Datum der Probenahme	Wasser	Fett	Entfetteter Rückstand
I	25. Mai	43,99	25,28	30,73
II	23. Juni	41,07	26,14	32,79
III	20. Juli	37,66	27,31	35,03
IV	3. September . .	36,93	27,38	35,69
V	25. October . . .	35,66	28,12	36,22

Die von Kochsalz freie Trockensubstanz enthielt Proc.:

Nr.	Fett	Eiweiss-substanzen fällbar durch Essigsäure	Amid-stick-stoff	Ammo-niak	Stickstoff im eiweiss- und peptonfreien Extract	Asche	Phosphor-säure-anhydrid
I	45,13	42,45	0,05	0,01	0,06	5,16	2,49
II	44,96	39,77	0,30	0,09	—	5,19	2,47
III	44,46	38,84	0,53	—	1,05	—	2,48
IV	44,84	34,21	0,88	—	—	—	2,39
V	45,64	32,96	1,08	0,16	1,53	—	2,31

Der Umstand, dass aus dem reifen Käse weit mehr Substanz durch Alkohol gelöst wurde, als aus dem frischen, und zwar

	durch 90procentigen Alkohol	durch 80procentigen Alkohol
im frischen Käse .	9,35	13,13
im reifen Käse . .	21,46	32,83

1) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhalt. 1882 S. 157.
2) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhalt. 1882 S. 216.

ist zurückzuführen auf die Zunahme des Leucin, sowie auf die Bildung eines charakteristischen, Caseo-Glutin genannten Stoffes, dessen Anwesenheit nur qualitativ nachgewiesen werden konnte. — Durch den Reifungsprocess wird die Verdaulichkeit vermehrt, andererseits ein Verlust an nährenden Substanzen herbeigeführt, indem ein Theil des Gesammtstickstoffes in für die Ernährung zweifelhafte Verbindungen übergeht. Der Verlust ist nun für den Emmenthaler Käse ein geringer, da das Fett nur sehr geringe Veränderung erleidet, vom Gesammtstickstoff aber nur ein Fünftel nach obiger Voraussetzung für die Ernährung verloren geht. Der Emmenthaler Käse wäre also im Gegensatz zu Käsen, die Zersetzungen im grösseren Maassstabe durchzumachen haben und dadurch zwar an Geschmack gewinnen (Luxuskäse, als Roquefort und ähnliche) aber an Nährwerth verlieren, für den Bedarf als Volksnahrungsmittel sehr zweckmässig.

Russischer Käse. Nach A. Kalantarow[1]) hatten einige nach der schweizerischen Methode bereitete Käsesorten folgende Zusammensetzung:

Wasser	29,8	32,51	35,44	34,68	31,26
Fett	37,2	29,68	28,97	32,53	32,94
Eiweissstoffe	20,57	26,16	28,81	24,15	24,54
Asche	5,96	7,44	6,21	4,92	4,36
Stickstoff freie Stoffe und Verlust	6,74	4,21	0,57	3,72	6,90

Das Blauwerden der Käse wird von Hollmann[2]) u. A. auf Pilzbildungen zurückgeführt (vgl. J. 1881. 832).

Kunstbutter. Nach A. J. Huët in Paris (D. R. P. Nr. 19011) werden Schlachthausfette oder Rohtalg in gewöhnlicher Weise zerkleinert und 24 Stunden lang in eine Chloraluminiumlösung von 10° B. gelegt. Fettabfälle aus Schlächtereien und Abdeckereien (!) werden gut gewaschen, getrocknet, zerkleinert, 24 Stunden lang in Chloraluminiumlösung gelegt und dann zur Entfernung der wässerigen Lösung kalt gepresst. Der Brei wird nunmehr mit gehacktem Stroh vermengt, auf einer geneigten Platte ausgebreitet, welche mit Dampf auf 100° erwärmt wird, und mit einer gleichen Platte bedeckt. Durch die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck geht das Fett ab, und zwar zunächst ein reiner Talg, welcher für die Kunstbutterfabrikation geeignet ist; dann aber fliesst ein Gemenge von Talg und Leimlösung ab. Die zurückbleibende Masse wird nun warm gepresst oder geschleudert, um weitere Mengen von Talg und Leimlösung zu erhalten, während die Rückstände zu Viehfutter verwendet werden sollen.

Nach P. Jeserich und C. A. Meinert in Berlin (D. R. P. Nr. 19 819) werden die rohen Pflanzenfette, Cocos-, Palmkernöl u. dgl. dadurch zur Verwendung als Speisefette und zur Kunstbutterfabrikation geeignet gemacht, dass dieselben mit überhitztem Wasserdampf behandelt werden und darauf zur Verseifung etwa noch

1) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1882 S. 155.
2) Milchzeit. 1882 S. 539.

rhandener freier Fettsäuren mit 0,25 Proc. gebrannter Magnesia versetzt
rden. Nach längerem Rühren und sorgfältigem Waschen soll ein voll-
mmen geruchloses Fett von nicht ranzigem Geschmack erzielt werden.

Fleisch und Conservirung desselben.

Einen Ofen mit continuirlichem Betrieb zum Sengen
n Schweinen construirte J. D. Koopmann in Hamburg (*D. R. P.
. 19055), — G. Leach [1]) in Hull eine mechanische Einrichtung für
Zubereitung von Fischen.

Zum Conserviren von Fleisch wird nach O. Röber in
aunschweig (*D. R. P. Nr. 17286) das Fleisch unter einem Druck
n 5 Atm. mit Soole getränkt. — Zur Herstellung eines Conserve-
lzes schmilzt die Chemische Fabrik Eisenbüttel in Braun-
hweig (D. R. P. Nr. 13545) Borsäure mit phosphorsaurem Natrium
Verhältniss von 4 : 1 Aequivalenten bei 120°, mischt Salpeter und
ochsalz zu und schmilzt bei 130°.

Zur Herstellung von Boroglycerin will F. S. Barff in
ilburn, England (D. R. P. Nr. 18108) 92 Th. Glycerin mit 62 Th.
orsäure auf 200° erhitzen. Die erhaltene gelbliche Masse soll in 40 Th.
asser oder in Alkohol gelöst zum Conserviren organischer Stoffe
enen. — Nach G. Le Bon [2]) schmilzt man unter Umrühren gleiche
heile Glycerin und borsaures Calcium, bis ein herausgenommener
ropfen erstarrt, giesst die Masse auf eine Metallplatte aus und bewahrt
s glasartige, hygroskopische glycerinborsaure Calcium in gut schliessen-
n Gefässen. In gleicher Weise erhält man aus 100 Th. wasserfreiem
orax und 150 Th. Glycerin das glycerinborsaure Natrium. Beide
nd leicht löslich in Wasser, sollen stark antiseptisch wirken und sich
hr gut zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln eignen.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure. Nach
. Kolbe [3]) bleibt Ochsenfleisch lange vor Fäulniss geschützt, wenn
in einem Gefäss aufgehängt wird, auf dessen Boden flüssige Salzsäure,
lpetersäure oder wässerige Schwefligsäure sich befindet; es verliert
er seinen frischen Geschmack, ebenso wie das mit Salicylsäure con-
rvirte. In einer Atmosphäre von Kohlensäure aufgehängtes Ochsen-
isch war dagegen nach 8 Tagen von frischem Fleische nicht zu unter-
heiden. Nach 14 Tagen war das Fleisch äusserlich etwas grau gefärbt,
Innern aber noch fleischroth und saftig. Die davon gekochte Fleisch-
ühe wie das Fleisch selbst waren wohlschmeckend und nur eine feine
unge war im Stande, einen geringen Unterschied im Geschmack dieser
leischbrühe und der von frischem Fleisch wahrzunehmen. In einigen
ällen besassen Fleisch und Fleischbrühe schwach säuerlichen Geschmack,
elcher durch Eintragen ganz kleiner Mengen von kohlensaurem Kali

1) Engineering 34 S. *381; Dingl. polyt. Journ. 247 S. *332.
2) Compt. rend. 95 S. 145.
3) Journ. für prakt. Chemie 26 S. 249.

in die kochende Masse vollständig beseitigt wurde. Auch nach 3wöchentlichem Verweilen in der Kohlensäure-Atmosphäre war das Fleisch noch von gleicher Güte wie nach 14tägiger Behandlung; nur war es weicher als frisches Fleisch und erforderte zum Garkochen wie zum Erzielen guter Fleischbrühe noch kürzere Zeit. Nach 4 bis 5 Wochen langem Verweilen im Kohlensäuregas zeigte sich das Fleisch zwar noch ganz frei von fauligem Geruch; aber die davon gekochte Fleischbrühe war doch nicht mehr so wohlschmeckend als frische. — Hammelfleisch fängt schon nach 8tägigem Verweilen im Kohlensäuregas an, faulig zu riechen; auch Kalbfleisch wird von Kohlensäure bei weitem nicht so lange vor dem Verderben geschützt wie Ochsenfleisch. — In einem mit Kohlensäure und Kohlenoxyd gefüllten Gefäss 3 Wochen lang aufgehängtes Ochsenfleisch behielt die fleischrothe Farbe und eine schwach saure Reaction; es gab eine wohlschmeckende, von frischer nicht zu unterscheidende Fleischbrühe und das gekochte Fleisch selbst war tadellos im Aussehen und Geschmack. Dennoch dürfte diese Eigenschaft der Kohlensäure, Ochsenfleisch wochenlang vor dem Verderben zu schützen, schwerlich praktische Bedeutung gewinnen. — C. F. Lawton in Rochester, Amerika (*D. R. P. Nr. 16 977) will organische Stoffe dadurch conserviren, dass er sie mit Kohlenoxyd und Stickstoff behandelt.

Um nach H. Carré[1]) das aus La Plata und anderen Fleisch reichen Gegenden zugeführte Fleisch während der 9tägigen Fahrt auf —30° zu erhalten, werden die Kosten von 1 Kilogrm. nur um 1 Cent. erhöht. Er schlägt ferner vor in rohem Fleisch durch Abkühlen auf —50° alle organischen Keime, Trichinen u. dgl. zu zerstören. — In Kloten sind in Folge des Genusses von krankem Kalbfleisch gelegentlich eines Sängerfestes 668 Personen mehr oder weniger schwer erkrankt, von denen 6 starben[2]).

A. H. Chester[3]) hat mehrere Proben Fleischextract untersucht:

	Wasser	Organische Stoffe	Asche	Lösliches Albumin	Alkohol-extract
Liebig's Extract	18,27	58,48	23,25	0,05	44,11
Berger's Extract of Beef	40,65	39,85	19,50	1,11	13,18
Starr's Extract of Beef	37,00	55,65	7,35	1,10	10,13
Johnston's Fluid Beef	41,20	50,40	8,4	1,17	15,93
Grant's Beef Peptone	37,15	54,92	7,93	0,00	20,16
Valentine's Meat Juice	54,40	31,85	13,75	0,44	26,32
London Co.'s Extract of Beef	81,90	16,80	1,30	—	—
London Co.'s Essence of Mutton	78,00	19,50	2,50	—	—
London Co.'s Essence of Chicken	71,60	27,10	1,30	—	—

1) Compt. rend. 95 S. 147.
2) Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1882 S. 190.
3) Analyst 1882 S. 123.

Kaffee, Thee und Cacao.

Smetham[1]) hat mehrere Sorten Kaffee untersucht:

	Ceylon	Costa-Rica	Plantagen-Ceylon	Ostindischer	Jamaika
Wasser	3,89	3,49	1,84	3,54	1,59
Fett	12,13	11,40	10,13	10,63	10,13
Rohfaser	70,84	71,14	73,58	72,62	74,50
Cellulose	26,33	27,50	34,40	30,26	27,90
Gesammtasche	4,63	4,29	4,40	4,08	4,19
Davon löslich	3,34	3,50	3,60	3,14	3,40
Stickstoff	2,26	2,19	2,34	2,14	2,38
Rohfaser, auf die bei 100° getrocknete Menge berechnet	73,71	73,71	74,96	75,28	75,70

Die Unterschiede unter denselben sind daher gering, namentlich unter den Gehalten an Rohfaser, bestimmt durch 3maliges Auskochen von 2 Grm. Substanz mit 100 Kubikcentim. Wasser. Vielleicht lässt sich dieses verwerthen um etwaigen Cichorienzusatz nachzuweisen; die bisherigen Verfahren hierfür sind durchaus unzureichend, wie Dubré gezeigt hat, welcher mit 10 Proc. Cichorie versetzten Kaffee von 7 Chemikern untersuchen liess; dieselben fanden 0 bis 16 Proc. Cichorie! — Ein von Sormani[2]) untersuchter angeblicher Kaffee bestand aus gemahlenen Bohnen, Eicheln, Cichorien u. dgl.

Die Kolanuss von Sterculia accuminata ist nach F. Schlagdenhauffen[3]) weit verbreitet in Centralafrika, namentlich Guinea, Iberia, Sierra Leone, Gabon und an der ganzen Westküste von Afrika. Die Cotyledonen dieser Nuss haben folgende Zusammensetzung:

Caffeïn	2,348	Löslich in Chloroform.
Theobromin	0,023	
Tannin	0,027	
Fett	0,585	
Tannin	1,591	Löslich in Alkohol.
Kolaroth	1,290	
Glycose	2,875	
Salze	0,070	
Stärke	33,754	
Gummi	3,040	
Farbstoff	2,561	
Proteïnstoffe	6,761	
Asche	3,325	
Wasser	11,919	
Cellulose	29,831	
	100,000	

1) Analyst 1882 S. 73.
2) Annal. de chim. 75 S. 227.
3) Compt. rend. 94 S. 802.

Die Kolanuss ist somit reicher an Caffeïn als die geschätztesten Kaffeesorten und zwar ist das Caffeïn frei, nicht an organische Säure gebunden wie im Kaffee. — Guarana enthielt nach Feemster[1]) 4,32 bis 5,08 Proc. Caffeïn.

Apparate zum Rösten von Kaffee wurden angegeben von P. Pearson in Manchester (*D. R. P. Nr. 17 361), — R. S. Jennings in Baltimore (*D. R. P. Nr. 18 309) und Gebr. Behr in Cöthen (*D. R. P. Nr. 16 592); — Kaffeemaschinen von E. Bazin in Paris (*D. R. P. Nr. 15 827), — L. Schroedel in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 138), — Ch. Wirthwein in Darmstadt (*D. R. P. Nr. 16 341) und G. Grauert in Berlin (D. R. P. Nr. 18 147).

F. Pool in Charleston (*D. R. P. Nr. 18 081) beschreibt einen Apparat zur Herstellung von Feigenkaffee, — A. J. M. Bolanachi in West-Dulwich (*D. R. P. Nr. 16 117) die Verarbeitung der Frucht des Carobenbaumes (Ceratonia siliqua) zur Bereitung von Getränken.

Theeconserve. Die Königsberger Thee-Compagnie in Berlin (D. R. P. Nr. 19 349) kocht 100 Grm. Zucker mit 10 Grm. Stärkezucker und der zur Lösung des Zuckers erforderlichen Menge Wasser, bis die Masse dickflüssig, aber noch durchsichtig ist. Nach dem Abkühlen derselben werden 50 Grm. Thee, welche vorher mit 50 Grm. gepulvertem Zucker versetzt sind, zugefügt, worauf die plastische Masse in Metallformen gepresst wird.

Zur Bestimmung des Theobromin in Cacao und Chocolade werden nach Legler[2]) 25 Grm. Cacao oder 50 Grm. Chocolade nach der vollständigen Entfettung mit 500 Kubikcentim. einer 4 bis 5procentigen Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Stunden digerirt, das Theobromin wird aus der abfiltrirten sauren Lösung durch einen Ueberschuss von phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag, welcher auch Proteïnsubstanzen, Farbstoffe u. s. w. enthält, soll man erst nach dem vollständigen Absetzen filtriren, mit einer 6 bis 8procentigen Schwefelsäure auswaschen und dann in chlorfreier Natronlauge oder in einer Natriumcarbonatlösung auflösen. In der Lösung wird das Alkali durch Schwefelsäure so weit abgestumpft, dass die Reaction der Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch bleibt, die Flüssigkeit unter Zusatz von Quarzsand vollkommen eingedampft und der Rückstand, bei 110° getrocknet, mit Amylalkohol auf dem Wasserbade bei 70 bis 90° extrahirt. Es empfiehlt sich für diese Extraction des Alkaloïds einen vorher mit Alkalien behandelten, dann rectificirten und schliesslich von Wasser befreiten Amylalkohol zu verwenden. Der Auszug wird, nach der Entfernung des grössten Theiles des Amylalkohols durch Abdestilliren, in einer tarirten Platinschale abgedunstet, getrocknet und gewogen; man glüht

1) Americ. Pharm. Journ. 1882 S. 363.
2) Jahresbericht der Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege in Dresden 1882 S. 33.

dann gelinde, wägt zurück und bringt die Aschenmenge von der ersten Wägung in Abzug; der Rest ist Theobromin.

C. Herbst[1]) bestimmt bei der Untersuchung von Chocolade das Wasser durch Erwärmen auf 60 bis 80°. Das Fett wird aus 10 Grm. Chocolade in einem Extractionsapparate mit Aether ausgezogen und das bei 100° getrocknete Fett gewogen. Reines Cacaofett schmilzt bei 21° und löst sich leicht im doppelten Gewicht Aether klar auf, so dass sich ein Zusatz von Talg leicht nachweisen lässt. Ein Zusatz von Sesamöl lässt sich bis jetzt nicht sicher nachweisen, umsomehr es nicht möglich ist einer Chocolade mehr als höchstens 4 Proc. Sesamöl zuzusetzen, ohne dass das Fett entweder durch die Papierumhüllung durchschlägt, oder, wo das durch Stanniolumschlag verhindert ist, die Chocolade selbst äusserlich fettig und verdächtig erscheint. Nun ist ein Zusatz von einem an sich als Nahrungsmittel durchaus zulässigen Stoff wie Sesamöl bis zu 4 Proc. gewiss nicht geeignet, den Fabrikanten in unerlaubter Weise zu bereichern, und in der That ist es auch kaum der pecunäre Gesichtspunkt, um dessentwillen Sesamöl verarbeitet wird, sondern es bewirkt vielmehr dieser Zusatz ein glätteres schöneres Aussehen der Chocolade, namentlich auf dem Bruch. Mithin ist eine so geringe Beigabe dieses Fettes eigentlich kaum mehr als Fälschung aufzufassen, sondern vielleicht als ein mit den Gewürzen etwa gleichzustellender Zusatz zu betrachten. Zur Bestimmung des Zuckers wird der entfettete Rückstand mit 50proc. Weingeist ausgezogen, die Lösung

---

1) Badische Gewerbezeit. 1882. Herbst sagt am Schluss seiner Abhandlung: „Wenn der Chemiker fremde Fette mit genügender Schärfe nicht nachzuweisen vermag, so wird er sich der Lücke in seinem Können bewusst sein und so lange schweigen, bis er dieselbe ausgefüllt, bis er ein zuverlässiges Merkmal für die Reinheit der Cacaobutter aufgefunden hat. Leider übten aber nicht alle Chemiker diese Einsicht und mehrfache Beispiele zeigen, dass durchaus ehrliche Fabrikanten ungerechterweise schwer verdächtigt wurden, aber dieser Uebelstand liegt nur in unseren augenblicklichen Verhältnissen. Wir haben bis jetzt in Deutschland noch keinen staatlich geprüften Chemiker, und so kommt es, dass jeder beliebige „sogenannte" Chemiker, der Beruf dazu fühlt, Nahrungsmittel zu analysiren, für dessen Befähigung man aber nicht die mindeste Garantie hat, schliesslich zur Beurtheilung und Untersuchung jener herangezogen werden kann. Es ist das ein Zustand, der auf die Dauer ganz unhaltbar ist, und gegen den anzukämpfen die gesammte Industrie nicht nur das Recht, sondern sogar die Pflicht in ihrem eigenen Interesse hat. Es ist das ein Zustand, der sich ändern muss und wird, sobald die Regierung eine detaillirtere Ausarbeitung des Nahrungs- und Genussmittel-Gesetzes veranlasst, denn in dem Augenblicke, wo sie ein Gesetz schafft, muss sie doch auch für zuständige Executivbeamte sorgen, und das können nur solche sein, die in einer rigorosen Staatsprüfung ihre Befähigung für das ihnen übertragene Amt documentirt haben." (Sehr richtig! Allein gibt es denn kein Mittel dagegen, dass bis dahin noch Mancher auf Grund leichtfertiger Gutachten unschuldig verdächtigt oder verurtheilt werden kann? Mir liegt z. B. das Gutachten (vom 15. Mai 1882) des Vorstandes eines „Untersuchungsamtes für Lebensmittel" vor über 2 Milchproben, welche, demselben Gefässe entnommen, ihm unter verschiedener Bezeichnung eingeschickt waren; die eine Milch wird als normal, die andere als mit 12 Proc. Wasser verfälscht bezeichnet! Vgl. J. 1881. 835. F.)

zur Trockne verdampft, mit kaltem Wasser aufgenommen und nochmals bei 100° im Leuchtgasstrom verdampft. Zusätze von Mehl u. dgl. werden mit dem Mikroskop nachgewiesen. Der Aschengehalt darf nicht mehr als 2 Proc. betragen.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel und deren Untersuchung.

Zur Untersuchung von Senf wird nach A. R. Leeds und E. Everhart[1]) eine Probe desselben bei 105° getrocknet und vorsichtig in ein Faltenfilter gebracht, welches man dann in einen Trichter mit geraden Wänden bringt. Die Trichterröhre setzt man mittels gut schliessenden Korkes auf ein theilweise mit Aether gefülltes, gewogenes Kölbchen, während man den Trichter andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbindet und den Aether gelinde erwärmt. Wenn alles Oel aus dem Senf ausgezogen ist, nimmt man den Apparat aus einander, destillirt den Aether ab, trocknet die Flasche nebst Inhalt bei 100° und wägt. Die Gewichtszunahme gibt die Menge des Oeles an. Aus der von Oel befreiten Senfprobe entfernt man den anhängenden Aether durch Verdunsten, fügt dann an den Apparat statt des mit Aether beschickten Kölbchens ein eine Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol enthaltendes Kölbchen und setzt nun den Extractionsapparat neuerdings in Thätigkeit. Der verdünnte Alkohol löst sowohl das rhodanwasserstoffsaure Sinapin, als auch das myronsaure Kali; das Myrosin dagegen coagulirt er und lässt es nebst der Cellulose ungelöst. Nachdem alles rhodanwasserstoffsaure Sinapin und myronsaure Kali entfernt ist, spült man den Inhalt des Kölbchens in eine gewogene Platinschale, verdampft, trocknet bei 105° und wägt. Hierauf glüht man und wägt wieder. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Kali berechnet man das myronsaure Kali und findet dann das rhodanwasserstoffsaure Sinapin aus der Differenz. Nach dem Ausziehen mit Alkohol enthält das Filter nur noch Myrosin und Cellulose nebst wenig Farbstoff. Man entfernt den Alkohol durch freiwillige Verdunstung und behandelt den Filterinhalt mit einer $^1/_2$procentigen Sodalösung. Die das Myrosin enthaltende Lösung wird durch ein gewogenes Filter decantirt und der Rückstand noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Die auf den Filtern zurückbleibende Lösung wird getrocknet, gewogen, dann geglüht und die Asche gewogen, um sie in Abzug zu bringen. Die das Myrosin enthaltende Lösung neutralisirt man annähernd mit verdünnter Salzsäure, fügt etwa 50 Kubikcentim. der Ritthausen'schen Kupfervitriollösung zu, neutralisirt dann genau mit verdünnter Natronlauge und lässt den schweren grünen Niederschlag, welchen die Kupfer-Myrosinverbindung bildet, sich absetzen. Derselbe wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen. Hierauf äschert man ein und wägt die Asche. Das Gesammtgewicht des Niederschlages, nach Abzug der Asche,

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 389.

gleich dem vorhandenen Myrosin. Von Thurber u. Comp. in
v-York hergestelltes Mehl von braunem Senf ergab auf diesem Wege:

Feuchtigkeit	6,78	6,90	6,82
Myronsaures Kali	0,61	0,61	0,72
Rhodanwasserstoffsaures Sinapin	10,97	11,19	11,21
Myrosin	28,45	28,70	28,30
Oel	29,22	29,21	29,19
Cellulose (aus der Differenz)	20,24	19,55	20,06
Asche	3,73	3,84	3,70
	100,00	100,00	100,00

In derselben Probe Senf wurde durch eine Verbrennung der Ge-
mtstickstoff zu 5,337 Proc. und durch Schmelzen mit kohlensaurem
ronkali und Salpeter und Bestimmung der Schwefelsäure die Ge-
mtmenge des Schwefels zu 1,489 Proc. bestimmt. Berechnet man
obigen Analysen die im myronsauren Kali rhodanwasserstoffsauren
apin und Myrosin enthaltenen Mengen Stickstoff und Schwefel, so
ilt man 5,342 bezieh. 1,50 Proc. Bei Untersuchung von mit Stärke
r Mehl verfälschtem Senf kann man nach dem Ausziehen des
es mit Aether und des rhodanwasserstoffsauren Sinapins und myron-
ren Kalis mit Alkohol den Rückstand mit Malzaufguss oder mit ver-
nten Säuren unter Druck behandeln, um die Stärke in Glykose über-
ihren, welche dann in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

E. Herbst[1]) warnt vor einem Tafelsenf von Louis Frères et
mp. in Bordeaux, weil die die üblichen Glastönnchen schliessende
nniolkapsel 89,8 Proc. Blei enthält, so dass sich unter derselben
ebliche Mengen Bleizucker bilden. — A. Gautier[2]) macht auf die
fahren aufmerksam, dass conservirte Gemüse in Blei haltigen, ver-
nten Gefässen aufbewahrt werden.

Nach R. Kissling[3]) sind als stark giftig wirkende Bestand-
eile des Tabakrauches zu bezeichnen: Kohlenoxyd, Schwefel-
sserstoff, Cyanwasserstoff, die Pikolinbasen und das Nikotin. Der
halt des Rauches an den drei zuerst genannten Stoffen ist aber einer-
s zu gering, andererseits sind dieselben von zu grosser Flüchtigkeit,
bei der Beurtheilung der Wirkung des Tabakgenusses auf den Orga-
nus Berücksichtigung zu verdienen. Auch die Pikolinbasen sind in
tiv geringer Menge im Tabakrauche enthalten, so dass die Giftigkeit
selben so gut wie ausschliesslich seinem grossen Nikotingehalte zuzu-
reiben ist. Der Nikotingehalt des Tabakrauches wird im Wesent-
en nur von demjenigen des ihn erzeugenden Tabakes bedingt; doch
gt die relative Nikotinmenge, welche aus einer Cigarre in den Rauch
rgeht, hauptsächlich von der Grösse des nicht verrauchten Cigarren-
es ab, da der Nikotingehalt des nicht verrauchten Theiles einer
arre zu der Grösse desselben in umgekehrtem Verhältnisse steht.

1) Badische Gewerbezeit. 1882 S. 351.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 44.
3) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 64 und 245.

Der durch den Verbrennungsprocess zerstörte Theil des in einer Cigarre enthaltenen Nikotins ist gering.

Bekanntlich enthalten alle grünen, zur Ernährung dienenden Pflanzen ausser den Proteïnstoffen noch andere Stickstoff haltige Verbindungen, welche zur thierischen Ernährung in durchaus verschiedenartigem Verhältniss stehen. Nach Untersuchungen von C. Böhmer[1]) hatten die gebräuchlichsten Gemüsearten, wie sie auf den Markt gebracht werden, in der bisher üblichen Weise untersucht, folgende Zusammensetzung:

Gemüseart	Wasser	Trocken-Substanz	Proteïn	Fett	N freie Extract-stoffe	Holz-faser	Asche
Spinat	84,88	15,12	4,31	0,67	6,51	1,25	2,38
Erbse	72,28	27,72	8,13	0,61	15,70	2,43	0,85
Buffbohne	80,00	20,00	6,97	0,39	8,84	2,86	0,93
Spargel	96,03	3,97	1,03	0,12	1,55	0,74	0,53
Steckrübenstengel	94,13	5,87	1,75	0,12	1,48	0,90	1,62
Kopfsalat	95,14	4,86	1,47	0,23	1,67	0,70	0,79
Möhre	90,00	10,00	1,20	0,27	6,55	1,13	0,85
Kohlrabi	92,04	7,96	2,31	0,13	3,48	1,15	0,89
Blumenkohl	93,04	6,96	2,22	0,17	2,60	1,07	0,90
Schminkbohne	91,06	8,94	2,42	0,16	4,48	1,08	0,81
Zuckerhut	93,74	6,26	1,91	0,13	2,83	0,75	0,63
Champignon	6,66	93,34	27,31	1,13	48,99	11,37	4,54
Trüffel	4,35	95,65	26,98	2,20	36,25	22,93	7,33

Um aber die Menge der wirklich vorhandenen Proteïnstoffe zu bestimmen, wurde die von Stutzer empfohlene Fällung mit Kupferoxydhydrat, die mit Bleioxydhydrat und die Differenzmethode angewendet, nach welcher das Filtrat von Kupferoxydniederschlag eingedampft und darin der Stickstoffgehalt bestimmt wurde; danach ergaben sich für Proteïn (Trockensubstanz) folgende Zahlen: (siehe Tabelle S. 941).

Demnach entfallen erhebliche Mengen Stickstoff in den Gemüsearten auf Nichteiweissstoffe, namentlich neben den Brassica-Arten im Kopfsalat und in der Schminkbohne. Es ist ferner auch bei Befolgung des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens der Stickstoffbestimmung gleichgültig, ob man hierzu den mit dem Eiweissniederschlag vereinigten unlöslichen Rückstand oder das von Eiweiss freie Filtrat verwendet; eine Oxydation des Ammoniaks durch Kupferoxyd findet also nicht statt.

Es wurde nun der Ammoniakgehalt nach dem Schlösing'schen Verfahren festgestellt. Für die Bestimmung der Säureamide und Amidosäuren wurden 9 Grm. Substanz mit Kupferoxydhydrat gefällt, das Filtrat wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von Knochenkohle stark ein-

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 247.

Gemüseart	Proteïn-Stickstoff gefällt mit			Proteïn-Stickstoff Mittel	Proteïn	Gesammtstickstoff der Trockensubstanz
	$Cu(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	Bestimmt aus der Differenz			
Spinat	3,54	3,45	3,54	3,51	21,94	4,56
Erbse	3,64	3,39	3,64	3,56	22,25	4,69
Buffbohne . . .	4,28	4,38	4,50	4,39	27,44	5,57
Spargel	3,44	3,21	3,33	3,33	20,81	4,13
Steckrübenstengel	1,65	1,72	—	1,69	10,56	4,76
Kopfsalat . . .	2,96	—	2,97	2,97	18,56	4,85
Möhre	1,57	1,57	1,55	1,57	9,81	1,91
Kohlrabi . . .	2,13	1,94	2,09	2,05	12,61	4,64
Blumenkohl . .	2,66	2,38	2,76	2,60	16,25	5,11
Schminkbohne .	2,74	2,60	2,67	2,67	16,69	4,32
Zuckerhut . . .	2,58	2,45	2,50	2,51	15,69	4,89
Champignon . .	3,31	—	3,37	3,34	20,88	4,68
Trüffel	3,55	—	3,72	3,63	22,69	4,50

gedampft, filtrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und in 3 gleiche Theile getheilt; $^1/_3$ wurde direkt, $^1/_3$ nach 2stündigem Kochen mit Salzsäure und Neutralisiren im Azotometer mit Bromlauge zersetzt. Der Unterschied beider Bestimmungen gab den Stickstoff der Carboxylgruppe bezieh. die Menge der Amidosäure-Amide. Die 3. Portion wurde nach dem Kochen mit Salzsäure zur Entfernung des Ammoniaks mit Kalihydrat und etwas Knochenkohle eingedampft und zur Bestimmung der reinen Amidosäuren verwendet. Eine vorhergehende Entfärbung mit Knochenkohle erwies sich als unbedingt nöthig, um bei der folgenden Behandlung mit salpetriger Säure ein zu starkes Schäumen zu vermeiden. Da nun Asparagin und Glutamin als Amidosäure-Amide mit N_2O_3 das doppelte der Stickstoffmenge entwickeln, welche sie nach dem Kochen mit Salzsäure im Azotometer abzugeben im Stande sind, so muss man, um den Gehalt an reinen Amidosäuren, Leucin und Homologen zu erhalten, von dem mit N_2O_3 entwickelten Stickstoff das doppelte des mit Bromlauge erhaltenen abziehen und den Rest noch durch 2 dividiren:

$$C_2H_3NH_2 \begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases} + \begin{matrix} HCl \\ H_2O \end{matrix} = C_2H_3NH_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + NH_4Cl$$

$$C_2H_3NH_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + 2HNO_2 = 2C_2H_3OH \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + 2H_2O + 2N_2$$

$$2(NH_4Cl) + 3NaBrO \quad 2NaHO = 2N + 3NaBr + 2NaCl + 5H_2O.$$

Zur Beseitigung des aus der Salpetrigsäure nebenher sich entwickelnden Stickoxydes wurde übermangansaures Kalium und Chromsäure verwendet. Es wurden so für Ammoniak, Amidosäure-Am[illegible] Amidosäure folgende Gehalte an Stickstoff gefunden:

Gemüseart	Stickstoff als		
	Säure-amid-Amido-säure	Amido-säure	Ammo-niak
	Proc.	Proc.	Proc.
Spinat (Spinacia oleracea)	0,123	0,068	0,021
Erbse (Pisum sativum)	0,052	0,361	0,020
Feldbohne (Vicia faba)	0,027	0,059	0,013
Spargel (Asparagus officinalis)	—	—	—
Steckrübenstengel (Brassica Napus rapifera)	—	—	—
Kopfsalat (Lactuca sativa viriceps) . . .	0,155	0,154	0,024
Möhre (Daucus carota)	0,013	0,142	0,006
Kohlrabi (Brassica oleracea caulorapa) . .	0,151	0,231	0,018
Blumenkohl (Brassica oleracea botrytis) . .	0,104	0,566	0,017
Schminkbohne (Phaseolus vulgaris) . . .	0,061	0,442	0,010
Zuckerhut (Brassica oleracea conica) . . .	0,158	0,178	0,015
Champignon (Agaricus campestris)	0,092	0,416	0,011
Trüffel (Tuber cibarium)	0,072	0,202	0,008

Zieht man diese Stickstoffgehalte von dem Nichteiweiss-Stickstoff ab, so bleiben als Rest noch erhebliche Mengen übrig, welche nur zum geringsten Theile unter die noch fehlenden bekannten Stickstoff haltigen Verbindungen untergebracht werden können. Da in grünen Pflanzen Peptone nicht vorkommen, so werden diese Stoffe nur zum geringsten Theil zu den Peptonen zu zählen sein, sondern zu den Stoffen, welche zwischen den Peptonen und den krystallinischen Endprodukten der Eiweisszersetzungen stehen.

Zur quantitativen Bestimmung der Proteïnstoffe wird nach Stutzer[1]) 1 Grm. der zerkleinerten Stoffe, bezieh. 0,5 Grm. von an Stickstoff reichen thierischen Stoffen, in einem Becherglas mit einem Gemisch von 1 Kubikcentim. Essigsäure und 100 Kubikcentim. Alkohol zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit so filtrirt, dass möglichst geringe Mengen des Unlöslichen mit aufs Filter kommen. Das Filter wird einige Male mit warmem Alkohol übergossen, um Essigsäure und gelöste Fette zu entfernen, und zurückgestellt. Den im Becherglase befindlichen Rückstand übergiesst man mit 100 Kubikcentim. Wasser, erhitzt zum Sieden, oder erwärmt 10 Minuten lang im Wasserbade auf ungefähr 90°, versetzt die Flüssigkeit, nachdem sie halb erkaltet ist, mit 0,3 bis 0,4 Grm. H_2CuO_2, filtrirt nach einigen Minuten das Unlösliche auf das vorhin bereits benutzte Filter, wäscht aus, wodurch alle etwa noch vorhandenen nicht proteïnartigen Stickstoffverbindungen in Lösung gehen, trocknet den Niederschlag bei 100 bis 110° und bestimmt darin den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk. Ermittelt man ausserdem den Gesammtstickstoff der Probe, so ergibt der Unterschied beider Bestimmungen die Menge der nicht proteïnartigen Verbindungen.

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 323.

Ein Verlust an Stickstoff findet bei dieser Bestimmung mit Natronkalk nicht statt, sobald man auf 1 Grm. Substanz nicht mehr als 0,3 bis 0,4 Grm. Kupferhydrat anwendet.

E. Schulze[1]) berichtet in verschiedenen Mittheilungen über die Bestimmung der Eiweissstoffe und der nicht-eiweissartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen. Im Kartoffelsaft hat er Hypoxanthin nachgewiesen (vgl. S. 876).

Um Asparagin auch aus solchen Flüssigkeiten zu gewinnen, aus denen es wegen Gegenwart grosser Mengen von Kohlehydraten u. dgl. nicht krystallisirt, kann es nach E. Schulze[2]) durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Behandeln des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Zur Bestimmung des Stickstoffes empfiehlt J. Ruffle[3]) die zu verbrennende Substanz mit 1 Grm. eines Gemenges gleicher Theile Holzkohle und Schwefel gemischt in einem etwa 56 Centim. langen Eisenrohre mit Natronkalk und krystallisirtem Natriumhyposulfit zu verbrennen. Das Verfahren von Guyard (S. 385)[4]) unter Anwendung eines Gemisches von 75 Grm. trocknem essigsaurem Natron und 45 Grm. Natronkalk ist seiner Ansicht nach nicht brauchbar. — C. Arnold[5]) fand dagegen, dass durch das Ruffle'sche Verfahren niemals der Gesammtstickstoff in Ammoniak übergeführt wird; er empfiehlt dagegen die Methode von Guyard. — R. Kissling[6]) verwirft sie.

W. Bettel[7]) bringt zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs die zu untersuchende Probe in eine kleine kupferne Flasche, reducirt die etwa vorhandenen Nitrate mittels einer Kupferzinkbatterie (überkupfertes Zinkblech), setzt Natronlauge hinzu, destillirt das Ammoniak ab, verdunstet zur Trockne, erhitzt die Flasche zum Glühen, setzt wieder Wasser hinzu und destillirt nochmals. Man soll so allen Stickstoff als Ammoniak erhalten.

Honig enthält nach A. Vogel[8]) stets freie Ameisensäure, welche wesentlich zu dessen Conservirung beiträgt. — Zur mikroskopischen Prüfung des Honigs behandelt H. Hager[9]) den Honig zunächst mit Weingeist von 0,828 spec. Gew.

Um in Oelkuchen einen etwaigen Zusatz von Senfsamen zu bestimmen, empfiehlt V. Dircks[10]) das daraus erhaltene Senföl mit einer

---

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27 S. 111, 357 und 449; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 1.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2855.
3) Journ. Chem. Soc. 1881 S. 87.
4) Chemic. News 45 S. 159 und 186.
5) Archiv der Pharm. 220 S. 924.
6) Chem. Zeit. 1882 S. 711.
7) Chemic. News 45 S. 38.
8) Sitzungsberichte der Münchener Akademie 1882 S. 345.
9) Pharm. Centralh. 1882 S. 54; Hager: Ergänzungsband zur pharm. Praxis.
10) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 28 S. 179.

alkalischen Lösung von übermangansaurem Kal
gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu f
31,1 bis 31,6 Proc. Schwefel. Oelkuchen werd
in einen Destillirkolben gemischt, im Wasserba
Destillation wird ein Luftstrom durch die Masse
steter Bewegung zu erhalten. Die entwickelte
Absorptionsgefässe mit alkalischer Permangan
wird nach beendeter Destillation (etwa 1/2 St
Salzsäure erwärmt und heiss mit Chlorbaryum
kuchen vom schwarzen Senf (Brassica nigra)
schwefelsaures Baryum, entsprechend 1,34 Pr
(Brassica napus) gab 0,17 bis 0,19 Proc. Senföl,
längeres Aufbewahren zu vermindern scheint.
(Brassica rapa) lieferte 0,033 bis 0,038 Proc., Ac
0,006 Proc. und Presskuchen von gelbem Senfsa
Proc. Senföl (vgl. J. 1881. 849). Samen von
Ackersenf (II) hatten folgende Zusammensetzun

	I
Wasser	10,6
Reinasche	4,7
Sand	0,5
Rohfaser	7,0
Rohproteïn	39,6
Fett	25,9
Stickstoff freie Extractstoffe	11,3
	100,0

H. Fleck [1]) erörtert eingehend die Bezieh
ertheilung zu chemischen Untersuchungen und Ch
Vorurtheilen entgegen zu treten, vorgefasste
oder zu beseitigen, übertriebene Ansprüche an
richtige Maass herabzustimmen. Das Buch sei
empfohlen, welche sich mit den Untersuchun
befassen.

Derselbe [2]) bespricht die Ernährung
wendung auf das häusliche Leben, mit specielle
stellung guter und preiswürdiger Mahlzeiten.

F. Elsner [3]) gibt Anleitung zur Unter
rungsmitteln und Gebrauchsgegenständen.
Apothekern zu empfehlen.

Als erfreuliche Erscheinung auf dem G

---

1) H. Fleck: Die Chemie im Dienste der
Dresden 1882. Zahn's Verlag. Preis 6 Mark.

2) H. Fleck: Die Ernährungsgesetze. Brau
Verlag.

3) F. Elsner: Praxis des Nahrungsmittel-
Verlag von Voss.

mitteluntersuchung ist ferner eine Arbeit von A. Hilger[1]) zu bezeichnen, während Ref. die Anschaffung des entsprechenden Buches von R. Palm[2]) namentlich denen nicht empfehlen möchte, welche das bekannte Buch von König bereits besitzen.

Durchschnittspreise einiger Nahrungsmittel in Preussen.

Kalenderjahr	Für 1 Kilogrm. in Pfg.			Für 100 Kilogrm. in $^1/_{10}$-Mark					
	Rindfleisch	Schweinefleisch	Butter	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Erbsen	Kartoffeln
1881	114	128	227	220	202	166	159	250	57
1880	114	122	220	219	193	168	152	242	65
1879	115	115	205	196	144	148	134	214	61,5
1878	117	123	215	202	143	157	139	220	56,5
1877	115	129	235	230	177	169	160	233	63,5
1876	113	131	245	210	174	168	177	250	56,5
1875	113	126	248	196	166	168	180	266	55
1874	124	133	252	240	198	200	192	246	67
1873	123	135	238	264	192	182	160	216	60

Wasser.

Die organischen Stoffe im Meerwasser sind nach W. Jago[3]) grösstentheils organisirt.

Im Schnee und Gletscherwasser der Alpen hat Boussingault[4]) 0 bis 0,7 Milligrm. Salpetersäure und 0 bis 1,1 Milligrm. Ammoniak im Liter nachgewiesen.

Ch. Cloez[5]) versuchte die Beziehung des Kali zum Natron in den natürlichen Wassern festzustellen. Er fand, dass das in den Wassern enthaltene Kali höchstens $^1/_5$ von der Gesammtmenge der Alkalien beträgt und meint, dass, wenn Kali von der Zersetzung der Feldspäthe stamme, das Natron vorwiegend als Chlornatrium in das Wasser komme.

R. Frühling und J. Schulz[6]) untersuchten 570 Brunnenwasser der Stadt Braunschweig, — P. Grigorjew[7]) 8 Wasserproben aus Moskau.

---

1) A. Hilger: Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel. 1. Abtheil. des Handbuches der Hygiene von Pettenkofer und Ziemssen. Leipzig 1882. Verlag von Vogel. Preis 6 Mark.
2) R. Palm: Nahrungs- und Genussmittel. Petersburg 1882.
3) Journ. Soc. Chem. 1881 S. 320.
4) Compt. rend. 95 S. 1121.
5) Compt. rend. 94 S. 41.
6) Beilage zu Nr. 191 der Braunschw. Anzeig. 1882.
7) Berichte der russ. chem. Gesellschaft 1882 S. 32?

Greiner und Oesten[1]) besprechen die Wasserversorgung Berlins. — Gelegentlich einer Besprechung derselben[2]) wird namentlich der dort so unangenehm auftretenden Crenothrix Kühniana gedacht. — Nach A. Giard[3]) tritt die Crenothrix Kühniana, Rabenh. (Crenothrix polyspora, Cohn) jetzt auch in den Wassern von Lille auf.

W. Crookes, W. Odling und C. M. Tidy[4]) besprechen die Sterblichkeitsverhältnisse Londons in Bezug auf die Wasserversorgung.

Wolfhügel[5]) gibt einen Abriss der Wasserversorgung mit besonderer Rücksicht auf die gesundheitlichen Fragen.

Trinkwasser. Drecker[6]) und C. Ludwig[7]) führen eine Reihe von Beispielen an, nach denen Typhus durch verunreinigtes Brunnenwasser verbreitet wurde. Darnach sollen sich die Typhusbacillen nicht nur im Boden, sondern auch in unreinem Wasser vermehren (vgl. J. 1881, 850).

Nach M. Barth[8]) kann Trinkwasser unter geeigneten örtlichen Verhältnissen zum Transportmittel von Krankheitskeimen werden, indem es aus verjauchtem Boden stickstoffhaltige (organische) Bestandtheile aufnimmt, welche es in Verbindung mit den vorhandenen Salzen zur Nährlösung für Mikroorganismen machen. Ebenso wie stickstoffhaltige organische Substanz wirkt stickstofffreie bei Gegenwart anorganischer Stickstoffverbindungen. Man kann daher Wässer, welche reich an Nitraten, aber arm an organischer Substanz, sowie solche, welche stickstoffhaltige Substanzen bei merkbarer Oxydirbarkeit nicht enthalten, nur bedingungsweise zum Gebrauch zulassen. Sie bedürfen vielmehr fortgesetzter Controle. Jedenfalls darf ein solches nicht unbedingt zu verwerfendes Wasser nach achttägigem Stehen keine Fäulnissorganismen enthalten.

Die Prüfung des Wassers auf organische Stoffe mit Tanninlösung ist nach A. Jorissen[9]) unbrauchbar, da alle kalkhaltigen Wasser durch Tanninlösung getrübt werden, sobald sie Spuren von Alkalicarbonaten enthalten[10]).

J. W. Mallet[11]) stellte vergleichende Untersuchungen an über die Bestimmung organischer Stoffe im Trinkwasser. Die durch den Gebrauch von unreinem Wasser entstehenden Schädlichkeiten

1) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. *14 und 246.
2) Journ. Frankl. Inst. 1882 S. 211.
3) Compt. rend. 95 S. 247.
4) Chemic. News 45 S. 180.
5) G. Wolfhügel: Wasserversorgung. Leipzig 1882. Verl. von Vogel.
6) Medic. Wochenschrift 1882; Gesundheitsing. 1882 S. 612.
7) Württemb. med. Correspondenzbl. 1882 Nr. 5.
8) Schrift. der naturforsch. Gesellschaft in Danzig 5 S. 3.
9) Rep. Pharm. Journ. 38 S. 304.
10) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 226 S. 303.
11) Chemic. News 46 S. 63.

können nicht der chemischen Beschaffenheit der organischen Stoffe, sondern nur lebenden Organismen zugeschrieben werden. Bei der Bestimmung der organischen Stoffe durch Verbrennung nach Frankland wird um so weniger Kohlenstoff und um so mehr Stickstoff gefunden, je verdünnter die Flüssigkeiten sind. Der Verlust an Kohlenstoff erklärt sich aus der Verflüchtigung von Buttersäure und anderen flüchtigen Stoffen beim Verdampfen des mit Schwefligsäure versetzten Wassers, die Zunahme des Stickstoffgehaltes durch Aufnahme von Ammoniak aus der umgebenden Atmosphäre während des Verdampfens. Die erhaltenen Resultate sind nur als annähernd richtig zu bezeichnen. Bei Ausführung des sogenannten Albuminoidammoniakverfahrens von Wanklyn entstehen dadurch Verluste, dass sich beim Kochen mit alkalischem Permanganat ein Theil des Stickstoffes als Amine verflüchtigt, welche durch das Nessler'sche Reagens nicht angezeigt werden. Uebereinstimmendere Resultate gibt die von Tidy vorgeschlagene Oxydation mit übermangansaurem Kalium bei gewöhnlicher Temperatur. Mallet empfiehlt diese Oxydation bei 20° auf 12 bis 24 Stunden auszudehnen, dabei aber alle 3 oder 6 Stunden den Verlauf derselben festzustellen.

Nach J. Stapleton[1]) soll man zur Herstellung der alkalischen Permanganatlösung das Kali in Wasser lösen, welches Calciumcarbonat enthält, um dadurch dem Kali anhaftende Stickstoff haltige Substanzen zu entfernen. Die geklärte Lösung wird mit übermangansaurem Kalium und destillirtem Wasser vermischt, dann zum Sieden erhitzt, um noch vorhandenes Ammoniak zu entfernen.

Nach Ch. W. Marsh[2]) entstehen dadurch Verluste bei der Bestimmung des sogenannten Albuminoidammoniaks, dass beim Abtreiben des freien Ammoniaks ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz mitverflüchtigt wird, welcher bei der Behandlung mit übermangansaurem Kalium Ammoniak liefern würde. — R. Haines[3]) macht Bemerkungen zur Wasseranalyse, namentlich zur Bestimmung des Ammoniaks.

Damit bei der Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser während der Destillation kein Ammoniak verloren geht, verbindet C. Tichborne[4]) die Vorlage mit einem Kugelapparat, welcher mit reinem Wasser gefüllt ist.

Zur Bestimmung der Nitrite im Wasser empfiehlt E. W. Davy[5]) eine wässrige durch Kochen mit Thierkohle entfärbte Lösung von Gallussäure nach dem Filtriren noch warm mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Dieselbe gibt mit einem Salpetrigsäure haltigem Wasser erhitzt eine braune Färbung, welche zur colorimetrischen Bestimmung der Nitrite geeignet sein soll. Bei Gegenwart von Eisenoxyd soll dieses zunächst mit Ammoniak gefällt werden. Man kann mit die-

1) Chemic. News 46 S. 284.
2) Americ. Chem. Journ. 4 S. 188.
3) Journ. Frankl. Inst. 1882 S. 342.
4) Chemic. News 46 S. *247.
5) Chemic. News 46 S. 1.

sem Verfahren angeblich noch 0,5 Milligrm. Salpetrigsäure im Liter Wasser auffinden.

Zur volumetrischen Bestimmung der Carbonate von Calcium und Magnesium im Wasser, welches kein schwefelsaures Calcium enthält, versetzt A. Houzeau[1]) 100 Kubikcentim. desselben mit Cochenillelösung und lässt so lange Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis die Flüssigkeit bleibend gelb geworden ist. Die Menge der gebrauchten Oxalsäure entspricht dem Gesammtgehalte an Carbonaten.

Man filtrirt nun den gebildeten Niederschlag von oxalsaurem Calcium ab und titrirt denselben mit Chamäleonlösung. Der Unterschied beider Bestimmungen gibt die Menge der Magnesia. — C. Tichborne[2]) empfiehlt eine aus Oelsäure hergestellte Seife zur Härtebestimmung des Wassers.

Zur mikroskopischen Untersuchung des Wassers hat Harz vorgeschlagen, eine gut gereinigte Flasche bis auf etwa $^1/_3$ ihres Inhaltes damit zu füllen, gut verschlossen an einem hellen Platz stehen zu lassen und dann zu untersuchen. Je nach der Jahreszeit oder der Beschaffenheit der vorhandenen Organismen bilden sich nach einigen Tagen oder Wochen am Boden oder an den Wänden des Gefässes Ansätze von grüner, röthlicher oder brauner Farbe, welche sich langsam erweitern und vergrössern. Nach einiger Zeit hören sie allmählich auf sich zu vermehren, die Entwickelung hat ihren Höhepunkt erreicht, die lebhafte Färbung verschwindet gewöhnlich und viele Organismen sterben ab. F. Vijdovsky[3]) hebt dagegen hervor, dass bei diesem Verfahren die nur im Dunklen gedeihenden Organismen absterben, und dass man damit nur die Organismen auffinden kann, deren Keime im Wasser selbst enthalten sind, nicht aber die am Boden und den Wänden des Brunnens vorkommenden, dass man daher vor allem auch den Brunnenschlamm untersuchen müsse. Um diesen zu erhalten, verwendet er einen etwa 40 Centim. langen und 10 Centim. breiten eisernen Rahmen, auf welchem der Länge nach mit zugeschärften Eisenkratzen versehene Leisten befestigt sind. Um diesen Rahmen ist ein Sack aus starken Leinen befestigt, welcher unten eine eiserne Stange mit dem erforderlichen Gewichte trägt. Das Ganze wird an einem langen Seile in den Brunnen hinuntergelassen und am Grunde desselben geschleppt, oder mit dem Gewichte in den Brunnenschlamm gestossen, wobei sich die darin enthaltenen Stoffe sammt dem Wasser im Sacke ansammeln. Auf diese Weise erhält man nicht nur den Bodenschlamm und seine Bewohner in genügender Menge, sondern auch die freien im Brunnenwasser schwärmenden und die sich in den Ueberzügen an der Ausmauerung aufhaltenden Organismen. Der Inhalt des heraufgezogenen Sackes wird dann mit Hilfe von reinem Wasser in ein Glas gebracht und dieses gut bedeckt

---

1) Compt. rend. 95 S. 1064.

2) Chemic. News 46 S. 235.

3) Thierische Organismen der Brunnenwasser von Prag. Prag, Selbstverlag, 1882; mit 8 Tafeln Abbildungen.

hingestellt. Grössere Organismen lassen sich bereits am folgenden Tage leicht auffinden; nach einigen Tagen beginnen Algen und Schimmelkeime zu vegetiren, auf denen sich dann auch die kleineren Organismen nachweisen lassen.

Die bei der Untersuchung von etwa 200 Brunnen in Prag gefundenen thierischen Organismen beschreibt Vijdovsky ausführlich. Die Arbeit ist allen Denen zu empfehlen, welche sich mit der mikroskopischen Untersuchung von Brunnenwasser beschäftigen.

J. Fodor[1]) versetzt das zu untersuchende Wasser mit Hausenblaselösung und untersucht dann nach einigen Tagen mikroskopisch. Er fand namentlich zahlreiche Mikrobakterien, weniger Desmobakterien; Chromobakterien fand er seltener (vielleicht des keineswegs empfehlenswerthen Hausenblasezusatzes wegen). Er zeigt mit specieller Rücksicht auf Budapest dass das aus einem, mit organischen Stoffen übersättigten, und in Fäulniss begriffenen Boden stammende Brunnenwasser gesundheitsschädlich ist. — Die Arbeit sei der Beachtung empfohlen.

Die Anleitung zur Wasseruntersuchung von O. Ruetz[2]) ist als recht mangelhaft zu bezeichnen.

Um bei der Filtration des Wassers durch Eisenschwamm das Auflösen von Eisen zu verhüten, soll man nach G. Bischof in London (Engl. P. 1881. Nr. 2747) das Wasser zunächst mit Kalkwasser versetzen (vergl. J. 1880. 733). — Die Wasserfiltrirapparate von J. W. Hyatt in Newark (*D. R. P. Nr. 18262), — der Pulsometer-Comp. in London (*D. R. P. Nr. 20312), — O. Long in Brooklyn (*Am. P. Nr. 260106) und von Halliday[3]) bieten nichts Bemerkenswerthes.

Kesselspeisewasser. Nach der Zusammenstellung der Dampfkesselexplosionen im Deutschen Reiche während des Jahres 1880 explodirten 3 Einflammrohrkessel, 8 Zweiflammrohrkessel, 4 Walzenkessel mit Siederöhren, 2 engrohrige Siederohrkessel und 1 Locomobilkessel. Dadurch wurden 10 Personen getödtet, 19 verwundet. Als Ursache der Explosionen werden in 2 Fällen Kesselsteinbildungen, in 2 Blechschwächung und in 6 Fällen Wassermangel, sonst aber mangelhafte Construktion oder schlechte Wartung angegeben[4]). — Obé berichtet über Siedeverzuge in Dampfkesseln[5]). — Die Corrosionen der Kesselbleche führt auch J. Norris[6]) wesentlich auf den Sauerstoffgehalt des Wasser zurück[7]).

---

1) Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. Braunschweig 1882. Bd. 2 S. 316.

2) O. Ruetz: Anleitung zur Prüfung von Trinkwasser. Neuwied, Heuser's Verlag.

3) Rev. industr. 1882 S. *413.

4) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1882 S. 30.

5) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 517.

6) Engineering 35 S. 628.

7) Vergl. F. Fischer: Chemische Technologie S. 211.

Die Beurtheilung und Reinigung des Kesselspeisewassers bespricht F. Fischer[1]). Bei einem grossen Dampfkessel zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dass nach etwa 4wöchentlichem Betriebe das Wasser im Kessel stark schäumte und in grossen Mengen mit dem Dampfe übergerissen wurde. Bei der Untersuchung des zum Speisen verwendeten Brunnenwassers und Condensationswassers, sowie des Wassers aus dem Kessel konnte Verfasser weder Fett, noch nennenswerthe Mengen von Magnesia nachweisen; Kesselsteinbildner waren nur wenige vorhanden, wohl aber zeigte das Wasser eine ziemliche Menge durch übermangansaures Kalium leicht oxydirbarer organischer Stoffe, welche als Ursache des starken Schäumens dieses Wassers anzusehen sind. Da gleichzeitig Ammoniak und Salpetrigsäure zugegen waren, so mussten diese zersetzlichen Stoffe thierischen Ursprunges sein. Weitere Nachforschungen bestätigten denn auch, dass sich der fragliche Brunnen in unmittelbarer Nähe einer mächtigen Abortgrube befand. Bei Beurtheilung eines Kesselspeisewassers ist demnach auch hierauf Rücksicht zu nehmen.

Das von L. Javal frères in Hamburg für 80 Mark für 100 Kilogrm. in den Handel gebrachte sogenannte Antikesselsteinextract bildet eine glänzend braunschwarze, ziemlich zähe Masse, deren Geruch an Fliedermuss (Sambucus nigra) und Löwenzahnextract (Taraxacum officinale) erinnert. Beim Stehen an der Luft verschimmelt es leicht, im Wasser löst es sich fast völlig auf. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, wird auf Zusatz von Kalilauge dunkelbraunroth; Salzsäure gibt eine starke, gelblichbraune Fällung. Beim Erhitzen in der Platinschale gibt es 2,35 Proc. einer Asche, deren wässeriger Auszug nebst etwas Schwefelsäure und Chlor kohlensaures Alkali enthält, der unlösliche Theil Kieselsäure, Kalk, Magnesia, etwas Eisen, somit die Bestandtheile der Asche eines beliebigen Pflanzenextractes, dessen Identität festzustellen offenbar nicht der Mühe werth war. Um die Wirkung dieses Kesselsteinmittels festzustellen, wurde 1 Liter eines stark Gypshaltigen Brunnenwassers mit 1,5 Grm. Extract zum Sieden erhitzt; der Niederschlag enthielt 42 Milligrm., die stark schäumende Lösung aber noch 410 Milligrm. Kalk. Von irgend einer Reinigung des Kesselwassers durch dieses Javal'sche Mittel kann somit nicht die Rede sein; wohl aber würden Ventile, Wasserstandsgläser u. s. w. dadurch verschmiert werden, so dass vor Anwendung desselben gewarnt werden muss.

Das Kesselsteinmittel von S. Weber in Chemnitz besteht aus

Wasser	10,20		
Sägespäne und sonstige organische Stoffe	4,10		
In Wasser lösliche Salze	49,20		
In Salzsäure löslich	4,34	Al_2O_3	0,13
		$CaCO_3$	3,79
		$MgCO_3$	0,42
Unlöslich (Sand u. dgl.)	31,84		
	99,68		

1) Zeitschrift des Vereins f. Dampfkesselüberw. 1882 S. 160.

Die im Wasser löslichen Salze erwiesen sich als unreine Soda. Mit Alkohol wurden geringe Mengen einer seifenartigen Masse ausgezogen, ebenso roch das Gemisch beim Erhitzen an Seife und Leim erinnernd, so dass bei der Herstellung wahrscheinlich irgend ein sonst werthloses Abfallprodukt mit verwendet ist. Jedenfalls können als wirksam nur die 50 Proc. Soda gelten; die übrigen Bestandtheile können nur schädlich wirken. Der wirkliche Werth dieses Gemenges stellt sich für 100 Kilogrm. auf etwa 8 Mark, während sich der glückliche „Erfinder" 80 Mark bezahlen lässt.

Wie Verf. ferner [1]) mittheilt, gibt A. Schottky [2]) über das von Gebr. Kolker in Breslau „gefundene" Antikesselsteinmittel „Lapidolyd" ein ebenso langes, als inhaltloses Gutachten, welches ohne Angabe der Zusammensetzung mit einer Empfehlung dieses Geheimmittels endigt. Nach Dupré [3]) besteht dasselbe aus:

Kohlensaurem Natrium	2,70 Proc.
Kochsalz	0,60
Schwefelsaurem Natrium	0,24
Organischen Stoffen (Gerbsäure) . .	1,55
Wasser	94,91

Ein neuer Beweis, wie vorsichtig man mit solchen sogenannten „Sachverständigen"-Gutachten sein muss.

Der vom Werkmeister der Gasfabrik in Linz [4]) als „Kesselsteinmittel" verkaufte Torf ist bereits 1821 von Bald angewendet.

Auf Veranlassung von Fried. Krupp beschäftigte sich die in Baden-Baden 1882 abgehaltene Verbandsversammlung der Dampfkessel-Ueberwachungsvereine [5]) auch mit der angeblichen Wirkung des Zinkes zur Verhütung von Kesselstein. Brauser glaubt von der Anwendung des Zinkes entschieden abrathen zu müssen. Eckermann hebt hervor, dass die Zinkeinlagen in Schiffskesseln lediglich die Corrosionen verhüten sollen, mit der Verhütung von Kesselstein hätten dieselben nichts zu thun (vergl. J. 1876. 913). — Aehnlich spricht sich Trève [6]) aus; derselbe empfiehlt dagegen unten in die Dampfkessel einen gleichmässigen Strom Kohlensäure zu leiten, um eine gleichmässige Verdampfung zu erzielen.

Die bereits von Schwennhagen empfohlene Schlämmkreide ist neuerdings von der Anonymen Gesellschaft zu Villeneuve in Frankreich unter der Bezeichnung „Französisch metallisches Produkt" in den Handel gebracht, sie lässt sich 100 Kilogrm. mit 195 Mark bezahlen! Mit Recht ist der Agent dieser Gesellschaft, A.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 247 S. 455.
2) Glaser's Annal. 1882 S. 238.
3) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 282.
4) Zeitschrift des Verb. d. Dampfkesselüberw. 1882 S. 63.
5) Zeitschrift des Verb. d. Dampfkesselüberw. 1882 S. 155.
6) Compt. rend. 95 S. 522.

Bernard aus Brüssel, in Stuttgart zu 6 Monaten Gefängniss verurtheilt worden[1]).

Das Kesselsteinmittel von Baudet in Anzin (D. R. P. Nr. 17 883) besteht aus 15 Th. Natriumthiosulfat oder unterschwefligsaurem Natrium, 10 Th. Wasser und 10 Th. Glycerin. (Die Verwendung von Glycerin ist bekannt. Welche Wirkung das Thiosulfat haben soll, ist nicht abzusehen; jedenfalls ist Soda besser und billiger.)

E. Bohlig in Eisenach und G. O. Heyne in Leipzig (*D. R. P. Nr. 16 574) empfehlen die Verwendung einer Anzahl Cylinder, welche in Einsätzen mit Siebböden ein Gemisch von gleichen Theilen Sägespäne und Magnesia enthalten. Das zu reinigende Wasser tritt von unten in die Cylinder ein, steigt in dem Magnesiagemisch auf und fliesst oben ab, um erforderlichen Falls noch durch einen oder mehrere derartige Cylinder zu fliessen. Die Magnesia wird dadurch allerdings besser ausgenutzt als früher, ohne aber deshalb empfehlenswerther zu erscheinen; thatsächlich haben die Dampfkesselbesitzer Hannovers, welche bisher Magnesia verwandten, dieselbe aufgegeben und reinigen das Wasser wieder mit Soda[2]) (vgl. J. 1881. 852).

Vorwärmer wurden construirt von G. S. Strong[3]), — Liewellyn[4]), — J. Biron in Wien (*D. R. P. Nr. 19 932), — C. Abel in Frankfurt a. O. (*D. R. P. Nr. 20 087)[5]).

Eis- und Kälteerzeugung. Nach L. Cailletet[6]) wird Aethylen bei + 10° unter einem Druck von 60 Atm. flüssig, bei 4° sind 50, bei 1° noch 45 Atm. dazu erforderlich, während bei 13° der kritische Punkt erreicht wird. Das flüssige Aethylen gibt beim Verdunsten eine Abkühlung auf —105°; doch ist dasselbe so flüchtig, dass sich nur schwierig damit arbeiten lässt.

Zur Erzeugung niedriger Temperaturen empfiehlt J. Moritz[7]) Schnee mit Spiritus zu mischen. Bei Anwendung gleicher Theile Schnee und gewöhnlichem Brennspiritus wurde eine Temperaturerniedrigung auf —20° beobachtet. — H. Precht[8]) empfiehlt zur Herstellung von Kältemischungen die Verwendung von Carnallit.

Die Hochdruckkaltluftmaschine von F. Windhausen in Berlin (D. R. P. Nr. 18 353) beruht auf dem Princip der Kälteerzeugung durch Compression, Abkühlung und nachherige Expansion von Luft. In einem Compressionscylinder, welcher aus zwei conaxial über einander angeordneten Cylindern verschiedenen Durchmessers besteht, deren Kolben durch eine gemeinsame Kolbenstange starr mit einander und durch eine Lenkerstange mit der T-förmigen Pleuelstange verbunden

1) Zeitschrift des Verb. d. Dampfkesselüberw. 1882 S. 43, 63 und 161.
2) Vergl. F. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. 265.
3) Journ. Frankl. Inst. 114 S. *327.
4) Techniker 1882 S. 360.
5) Dingl. polyt. Journ. 247 S. *456.
6) Compt. rend. 94 S. 1224.
7) Chemikerzeit. 1882 S. 1374.
8) Industrieblätter 1882 S. 140.

d, wird atmosphärische Luft angesaugt, daselbst bis auf hohen Druck
nprimirt, dann in einen Kühlapparat ausgeworfen und abgekühlt, in-
n sie unten tangential eintretend, durch einen Blechring nach den von
ihlwasser umgebenen Kühlröhren eines cylindrischen Behälters strömt.
rauf durchströmt sie die Kühlröhren eines zweiten Kühlbehälters von
en nach unten. An den Ein- und Austritten der Kühlapparate be-
den sich Einrichtungen zur Abführung des Condensationswassers,
lches durch Badeschwämme aufgenommen wird. Das Kühlwasser
ömt der Luft entgegengesetzt durch die beiden Kühlapparate und von
in den Wasserraum um den Compressionscylinder. Die so abgekühlte
d entwässerte comprimirte Luft gelangt nunmehr in den Expansions-
linder. Dieser ist nahezu von gleicher Construktion wie der Com-
essionscylinder. Die comprimirte Luft wirkt in demselben wie der
mpf in einer Woolf'schen Expansionsdampfmaschine, durch Dreh-
ieber gesteuert. Im Expansionscylinder expandirt die Luft bis auf
mosphärenspannung, wird dementsprechend abgekühlt und dann aus-
worfen[1]). — Entsprechende Maschinen wurden ferner angegeben von
P. Burnham in Chicago (*D. R. P. Nr. 18 154), — M. J. Klein
Newyork (*D. R. P. Nr. 19 065), — L. Allen in Newyork (*D. R.
Nr. 20 227) und A. Kreussler[2]).

Ammoniakeismaschinen mit Compression wurden von J. K.
ilbourn[3]) und De la Vergne u. Mixer (*D. R. P. Nr. 17 336)
nstruirt, — mit Absorption von O. Kropff in Nordhausen (*D. R. P.
r. 16 338 u. 16 476) und G. W. Stockmann in Indianopolis (*D.
P. Nr. 17 267). — Eine entsprechende Maschine von Mignon u.
ouart[4]) ist in der Pariser Morgue mit Erfolg thätig.

1) Vergl. F. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. *52.
2) Amerikan. Bierbr. 1882 S. *143.
3) Engineering 36 S. *379.
4) Génie civ. 1882 S. *511.

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Thierische Faserstoffe.

Bau und Unterscheidung der Seidenarten untersuchte F. v. Höhnel[1]) (vgl. J. 1871. 719). Jeder rohe Coconfaden besteht ursprünglich aus 2 Einzelfäden, welche meist mehr oder weniger flach gedrückt und mit ihrer Schmalseite mit einander verbunden sind. Jeder Einzelfaden ist von einer glatten oder mehr oder weniger körnigrauhen Hülle umgeben, dem sogenannten Seidenleim oder Bast. Dieser fehlt oft stellenweise, da er in trockenem Zustande spröde ist und leicht abspringt. Die Leimhülle ist es, welche die beiden einzelnen Fäden des Rohseidefadens mit einander verbindet. Sie ist in Seifenlösung, verdünnter Kalilauge, sehr verdünnter Chromsäure leicht löslich und findet hierbei selbstverständlich eine Trennung der beiden ursprünglich verbundenen Einzelfäden statt. Der einfache, von der Leimhülle befreite Seidenfaden besteht der Hauptsache nach aus Fibroidin, der Bast aus Sericin. Bei der echten oder gewöhnlichen Seide (von Bombix mori) und der Seide von Saturnia spini (dem kleinen Nachtpfauenauge) ist der Fibroidinfaden ganz homogen, hyalin und strukturlos, nicht oder nur wenig flach gedrückt. Nur selten sind Andeutungen von einer feinen Längsstreifung. Anders verhalten sich die exotischen, ihrer Billigkeit wegen nun schon vielfach verwendeten Seidenarten (Tussahseiden, Ailanthusseide, Yamamayseide u. s. w.). Hier besteht der Fibroidinfaden aus einer Grundmasse, welche gegen Quellungs- und Lösungsmittel etwas weniger widerstandsfähig ist als die sogenannten Fibrillen, welche in grosser Zahl in ihr eingelagert sind. Die Fibrillen sind etwa 0,0003 bis 0,0015 Millim. dicke Fäden von rundlichem Querschnitte, welche ganz glatt sind und parallel verlaufen. In der äussersten rindenartigen Schicht der Fibroidinfäden sind sie etwas dichter gelagert als im Inneren derselben. Ausser den Fibrillen sind in der Grundmasse der Fibroidinfäden noch zahlreiche (bis über 500) parallel verlaufende Luftkanäle

---

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 465.

von sehr verschiedenem Durchmesser vorhanden. Die grössten Luftkanäle finden sich in der Mitte des Fadens; gegen die Rinde hin werden sie durchschnittlich feiner. Die Dicke der grössten ist kaum 0,001 Millim.; die kleinsten haben aber einen vielleicht über 50mal kleineren Querschnitt als die grössten. Die Form des Querschnittes der Luftkanäle ist rundlich, länglich oder spaltenartig, also sehr verschieden und meist unregelmässig. Löst man einen Faden von der echten Seide in concentrirter Schwefelsäure auf, so bleiben keine Luftbläschen zurück. Die fremden Seidenarten haben viel breitere Fäden und sind auffallend gestreift. Die Streifen sind sehr zahlreich und fein, scharf und von schwärzlicher Färbung. Wo sich 2 Fäden im Cocon kreuzen, drücken sie sich gegenseitig häufig flach. An solchen Kreuzungsstellen erscheinen die Seidenflächen breiter und in der Regel frei von den dunklen Streifen, während daselbst meist eine hyaline schwache Streifung erkennbar ist. Diese letztere Streifung an den Kreuzungsstellen rührt von den Fibrillen her, die dunkle Streifung der Seidenfäden von den Luftkanälen. Diese letzteren sind an den Kreuzungsstellen ganz zusammengepresst und die Luft ist aus ihnen verdrängt. Löst man den Faden in concentrirter Schwefelsäure auf, so bleiben zahlreiche Reihen von kleinen Luftbläschen zurück, da aus dem Inhalte jedes Luftkanales eine Reihe von Luftbläschen wird. Namentlich an den Enden der Fäden, welche etwas anquellen, kann man die Säure in die Kanäle eindringen sehen. Da ferner der ganze Seidenfaden etwas quillt und an verschiedenen Stellen von der Seite her aufgelöst wird, so werden die Luftkanäle oft von beiden Enden her mit Säure erfüllt und man kann dann kurze schwarz erscheinende Luftsäulen sich in denselben bewegen sehen. Ist die Schwefelsäure nicht ganz concentrirt, so kann man an den Enden der Seidenfäden, welche zunächst und zwar sehr stark anquellen, die stark quellende Grundmasse von den scharf abgegrenzten, nur wenig quellenden Fibrillen, die pinselartig aus einander treten, und den schwarzen Luftkanälen unterscheiden. Bei der Quellung des Seidenfadens in Schwefelsäure kann man auch sehen, dass sich der Faden zugleich um oft über 50 Proc. seiner Länge verkürzt. Lässt man Fäden von Tussah-, Yamamayseide u. dgl. in gesättigter Chromsäurelösung durch 24 bis 48 Stunden liegen, so wird, ohne dass eine Quellung sich zeigt, die Grundmasse wenigstens an einzelnen Stellen völlig aufgelöst und die feinen isolirten Fibrillen bleiben zurück. Tränkt man ein entsprechend dickes Bündel von Seide mit dicker Gummilösung, so kann man nach dem Erhärten dieser mit einem scharfen Rasirmesser und bei einiger Uebung leicht beliebig dünne Querschnitte durch Seidenfäden erhalten. An solchen kann man manchmal die Fibrillen und die grössten Luftkanäle ohne weiteres bei genügend starker Vergrösserung sehen. Lässt man aber die Querschnitte der Fäden in verdünnter Schwefelsäure anquellen, so nehmen sie an Grösse so sehr zu, dass man selbst die feinsten Luftkanäle sehen kann, während die Fibrillen unsichtbar werden. Dünne, in S[illegible]e stark angequollene Querschnitte erscheinen schwammar[illegible]l man die

Fibrillen an Querschnitten leicht nachweisen,
nächst durch kurze Zeit in concentrirte Chrom
durch Wasser und lässt nun mässig verdünnte
Deckglas treten. Man sieht nun die fast f
Grundmasse und in ihr die fast ungequollenen
Fibrillen, sowie die verschieden grossen Luftka
lung mit Chromsäure werden die Fibrillen gef
standsfähiger gegen Quellungsmittel gemacht.
Seide hat, wie erwähnt, keine Luftkanäle, sie
deutung von einer Zusammensetzung aus Fibril
dass die echte Seide ebenso aus Fibrillen zusa
fremden Seidenarten; nur ist der Unterschied
physikalischen Beschaffenheit zwischen den Fib
ein viel geringerer. Um die Fibrillen auch in
schauung zu bringen, färbt man die Fäden zue
sie in verdünnter Schwefelsäure etwas anque
Rande des Deckglases her etwas concentrirte S
An jenen Stellen, wo durch Vermengung der
dünnten Säure der richtige Concentrationsgrad
stark angequollenen Grundmasse zahlreiche br
die Fibrillen — liegen.

Da nicht nur verschiedene Einzelfäden
verschieden breit sind, sondern auch die Dic
wechselt, so ist es kaum möglich, brauchbare Mi
der Fäden der verschiedenen Seidenarten
kann man leicht und sicher die grösste Breite
Doppel-)Fäden bestimmen. Bei der Seide
(Senegalseide) ist es oft nicht leicht möglich, d
fachen zu unterscheiden. Der auffindbare grösst
fadens beträgt nach meinen Messungen ($1\mu =$

Echter Seide (von Bombix mori) 20 bis 2
Senegalseide (von Bombix Faidherbi) 30
Ailanthusseide (von Bombix Cynthia) 40
Yamamayseide (von Bombix Yamamay) 4
Tussahseide (von Bombix Selene) 50 bis
Tussahseide (von Bombix Mylitta) 60 bis

Wenn man ein kleines Bündel von Seide
Rissstellen mikroskopisch untersucht, so zeig
Seidenarten alle oder fast alle Fäden einfach
sich hierbei zu zerfasern, während bei andere
minder starke Zerfaserung eintritt. Je mehr
sind, je mehr die Grundmasse zurücktritt und j
die Luftkanäle sind, desto eher und stärker tr
Bei der echten, der Yamamay- und der Tussa
fast keine Zerfaserung ein. Bei der Ailanthus
Riss etwa die Hälfte der Fäden zerfasert, bei d

fast sämmtliche Enden in Fasern auf. Mit diesem Umstande hängt zusammen, dass bei der Senegalseide und der Ailanthusseide, namentlich aber bei ersterer, die Luftkanäle auffallend gross sind. Bei diesen beiden Seidenarten finden sich auch am Faden häufig Längsspalten und abgelöste Fibrillen, was bei den anderen Arten nicht oder nur selten vorkommt. Bei allen Seidenarten kreuzen sich die Fäden am Cocon; nicht bei allen aber sind die Kreuzungsstellen am isolirten Fibroinfaden deutlich erkennbar oder gar auffallend. Keine oder nur undeutliche Kreuzungsstellen zeigen die echte Seide, die Ailanthusseide und die Senegalseide. Bei den 3 übrigen Arten sind die Kreuzungsstellen sehr auffallend, indem die Faser an solchen meist stark zusammengepresst und verbreitert ist (bei der Yamamayseide oft auf das anderthalbfache der normalen Breite). Da die Luftkanäle an den (fast immer schiefen) Kreuzungsstellen zusammengepresst sind, ist der Faden daselbst durchsichtig und nicht gestreift.

G e f ä r b t e S e i d e ist etwas weniger leicht genau zu bestimmen, besonders wenn es sich um dunkel gefärbte oder stark beschwerte Muster handelt. Diese muss man so viel als möglich zu entfärben suchen. Von grossem Werthe ist es, dass man alle Seidenarten im ungefärbten oder entfärbten Zustande im polarisirten Lichte an den für jede Art charakteristischen Farbenerscheinungen ohne weiteres mit Sicherheit erkennen kann. Bei ganz schwacher Vergrösserung im völlig verdunkelten Gesichtsfelde sind an einzelnen und frei liegenden Fäden folgende Farbenerscheinungen zu beobachten. E c h t e S e i d e (Bombix mori). Breitseite: Vorherrschend bläulich milchweiss oder gelblich weiss, glänzend. Auf längere Strecken in den schönsten Farben gleichmässig erglänzend, dabei immer der ganzen Breite nach dieselbe Farbe. Schmalseite: Ebenso. — Y a m a m a y s e i d e (Bombix Yamamay). Breitseite: Meist sehr schön und rein bläulich milchweiss; doch auch dunklere bläuliche, graublaue und fast schwarze Töne. Schmalseite: Alle Farben, grell und schön; nur auf kurze Strecken dieselbe Farbe. Auch dunkle bis schwärzliche Töne. — T u s s a h s e i d e (von Bombix Selene). Breitseite: Die Faser ist sehr ungleichmässig dick. Die dicksten Stellen erscheinen mit grauen oder (meist) schön blauen, mehr oder weniger schief abgeschnittenen, länglichen, fast rhomboidischen Flecken bedeckt, welche schmäler als die Faser und purpurroth begrenzt sind. Die dünnsten Stellen sind weisslich bläulich, gelblich bis orange. (Es sind daher die Fasern meist gelblich, mit blauen rothgesäumten rhombischen Flecken.) Schmalseite: Grundfarbe dunkelgrau, darauf nur hohe Farben (rosa, hellgrün), welche wenig deutlich sind. Die Farben bilden längliche Flecke, die immer schmäler als die Faser sind. — T u s s a h s e i d e (von Bombix Mylitta). Breitseite: Ganz ähnlich wie bei Bombix Selene, aber die Flecken sind fast nie dunkelblau, sondern orange, roth oder bräunlich. Die Farben überhaupt nicht sehr lebhaft. Die Mehrzahl der Fasern dunkelgrau, bläulich milchweiss oder gelblich, mit orangerothen Flecken. Lebhaft dunkelblau fehlt fast völlig.

seite: Ganz so wie bei Bombix Selene. — Ailanthusseide (von Bombix Cynthia). Breitseite: Glänzend gelblich weiss, mit gelben, bräunlichen, graubraunen oder ähnlich gefärbten Stellen. Schmalseite: Grundfarbe schmutzig grau oder braun bis schwärzlich, darauf nicht sehr grelle, grüne, gelbe, rothe, violette oder blaue kurze Längsflecke. — Senegalseide (von Bombix Faidherbi). Breitseite: Glänzend gelblich oder bräunlich weiss; oder mattgelb, grau, braun, seltener bläulich weiss. Schmalseite: Matt grau, braun bis schwärzlich, seltener hellere Stellen.

Bereitet man sich in der Kälte eine gesättigte Lösung von Chromsäure und versetzt sie mit dem gleichen Volumen Wasser, so erhält man eine (hier als halbgesättigte Chromsäurelösung bezeichnete) Flüssigkeit, welche im kochenden Zustande echte Seide sofort (in weniger als einer Minute) löst, während alle fremden Seidenarten selbst nach 2 und 3 Minuten langem Kochen ganz unangegriffen sind; dasselbe Verhalten wie echte Seide zeigt Schafwolle. Ebenso wie die genannte halbgesättigte Chromsäurelösung reagirt auch mässig concentrirte kochende Kalilauge. Schafwolle und echte Seide lassen sich quantitativ durch kochende Salzsäure trennen. Schafwolle quillt etwas, bleibt aber ungelöst; die echte Seide löst sich sofort. Schafwolle lässt sich von den fremden Seidenarten am zweckmässigsten durch kochende halbgesättigte Chromsäurelösung trennen. Man kann überhaupt ein Gemenge von Baumwolle, Schafwolle, echter Seide und Yamamayseide quantitativ in seine 4 Bestandtheile zerlegen: Zunächst löst man in $^1/_2$ Minute durch kochende Salzsäure die echte Seide heraus, dann durch 2 Minuten langes Kochen mit concentrirter Salzsäure die Yamamayseide; kocht man den Rückstand nun mit Kalilauge, so löst sich die Schafwolle, während die Baumwolle zurückbleibt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die festgestellten Thatsachen geeignet sind, das Verhalten der Tussah-, Yamamayseide u. s. w. gegen Beizen und beim Färben überhaupt einigermaassen zu erklären. Während Bolley, der sich eingehend mit der Yamamayseide beschäftigte, zu dem Resultate kam, dass Yamamay- und die echte Seide chemisch von einander nicht verschieden sind, also das Fibroidin der ersteren mit dem der letzteren identisch ist, geht aus diesen Versuchen mit Sicherheit hervor, dass dies nicht der Fall ist. Das Fibroidin der fremden Seidenarten ist gegen Säuren und Alkalien auffallend viel widerstandsfähiger und daher auch gegen Beizen. In der That lehren die vergleichenden Beizversuche von Bolley mit Yamamayseide und italienischer Seide, dass erstere viel weniger Beize in sich aufnimmt als letztere. Dem entspricht die weitere Thatsache, dass solche Farben, welche einer Beize bedürfen, zum Färben von Yamamayseide nicht tauglich sind, während ohne Beize niederschlagbare Farben ganz brauchbare Färbungsresultate liefern. Dass die Luftkanäle, welche den Fibroidinfaden der fremden Seidensorten durchsetzen, ebenfalls das endliche Färbungsresultat beeinflussen müssen, namentlich, wenn es sich um dunkle Farben handelt, ist auch klar. Solche dunkle Farben werden auf Ya-

mamayseide immer leichter als auf echter Seide erscheinen müssen, was z. B. bei Schwarz höchst unerwünscht ist. In der That verhält sich nach Bolley Yamamayseide gegen Schwarz in genannter Weise. Endlich ist es selbstverständlich, dass auch die bräunliche oder grünlich gelbe Färbung der fremden Seidenarten von Einfluss auf das Färberesultat sein muss. Da die fremden Seidenarten widerstandsfähiger gegen Reagentien sind, so dürfte die Anwendung stärkerer Beizen ein Mittel sein, um bei ihnen doch noch brauchbare Färberesultate zu erhalten.

Die Abhängigkeit des Wassergehaltes der Faserstoffe von dem Feuchtigkeitsgehalte der Atmosphäre untersuchte E. Müller[1]). Er fand, dass die Fasersubstanzen das Wasser nicht so rasch aufnehmen bezieh. abgeben wie die Luft und dass deshalb bei zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit die Werthe für den Wassergehalt der Substanzen unter, bei abnehmender Luftfeuchtigkeit dagegen über den Durchschnittswerthen sich bewegen. Die Grösse dieser Abweichungen ergibt ein Maass für die Schnelligkeit des Nachfolgens der verschiedenen Fasersubstanzen; diese sind, ausgedrückt in Procent des absolut trockenen Materials, 0,12 bei Seide, 0,20 bei Flachs, 0,26 bei Baumwolle, 0,21 bei Kammzug, 0,50 bei gewaschener, 0,54 bei ungewaschener Wolle. Der allgemeine Verlauf der Veränderung des Wassergehaltes bei zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit erfolgt von 0 mit derselben ausgehend anfangs sehr rasch, dann proportional derselben, endlich wieder stärker anwachsend. Es ergibt sich nun bei Aufzeichnung dieses Verlaufes, dass diese Curve innerhalb der am häufigst vorkommenden Feuchtigkeitsgrade sehr genau durch eine gerade Linie ersetzt und durch deren Formel dargestellt werden kann. Hierbei zeigt sich auch, dass der absolute Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei erhöhter Temperatur sehr rasch anwächst, während im Gegensatz hierzu die hygroskopische Kraft der Fasern sich vermindert. Unter Rücksichtnahme hierauf, sowie unter der Annahme, dass Luft von 100° alle Feuchtigkeit aus den Materialien aufsaugen wird, lässt sich der procentuale Wassergehalt w der Substanzen, bezogen auf das absolut trockene Material, durch folgende Formel darstellen: $w = (\alpha + \beta\,\varphi)\sqrt[4]{100-t}$, wobei α und β folgende Werthe für die verschiedenen Substanzen gemäss den Versuchen besitzen:

	α	β
Baumwolle	$\alpha =$ 0,8067	$\beta =$ 0,02912
Flachs	1,233	0,03055
Seide	2,188	0,01640
Kammzug und gewaschene Wolle	2,800	0,02938
Ungewaschene Wolle	0	0,07413

und φ die relative Feuchtigkeit in Procent, t die Lufttemperatur bedeutet. Diese Formel ergibt Zahlen, welche die Beobachtungswerthe innerhalb der Beobachtungsgrenzen mit hinreichender Genauigkeit wiedergeben.

1) Civilingenieur 1882 S. *155.

K. Linroth[1]) untersuchte das Verhalten des Wassers in unseren Kleidern. Die Menge des hygroskopischen Wassers beruht auf der relativen Feuchtigkeit der Luft und ist am grössten bei Nebel. Der Wärmegrad sowie die Bewegung der Luft scheinen dabei nicht von erwähnenswerthem direkten Einfluss zu sein. Die Schnelligkeit der Absorption beim Uebertreten aus trockener in feuchte Luft ist in den ersten Augenblicken am grössten und nimmt allmählich bis zum Sättigungspunkte ab. Das Erreichen des letzteren beruht auf dem Grade von Feuchtigkeit und geschieht in mit Wasserdampf beinahe gesättigter Luft erst nach dem Verlaufe von etwa 15 Stunden. Die Verdunstungsschnelligkeit beim Uebertreten aus feuchter in trockene Luft ist gleichfalls zu Beginn sehr rasch und nimmt dann schnell ab. Das zwischengelagerte Wasser wird von den Zeugen in verschiedener Menge zurückgehalten, je nach der Kraft, welche zu seiner Entfernung angewendet wird. Die Verdunstung desselben geschieht anfangs gleichmässig, gegen Schluss in einer rasch steigenden Curve. Die Verschiedenheiten der vier untersuchten Stoffe ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Flanell	Seide	Leinwand	Baumwollenstoff
Hygroskopisches Wasser.				
Menge auf 100 Gewichtstheile des Zeuges:				
in Zimmerluft (58 Proc. Feuchtigkeit)	92	80	53	55
in feuchter Luft (97 Proc. Feuchtigkeit)	217	177	134	154
in Nebel	273	271	206	239
Absorptionsschnelligkeit auf die ersten 10 Minuten in Procent	35	50	31	41
Verdunstungsschnelligkeit in Procent:				
auf die ersten 10 Minuten	38	71	47	54
auf die ersten 30 Minuten	74	85	86	90
Zwischengelagertes Wasser.				
Menge, welche zurückbehalten wird, auf 1000 Theile des Zeuges, ungefähr	1484	1091	812	824
Dringt in das Zeug ein in Minuten	äusserst langsam	2—3	2	1
Verdunstungsschnelligkeit in Procent:				
auf die ersten 10 Minuten	9	35	19	25
auf die erste Stunde	54	98	95	99

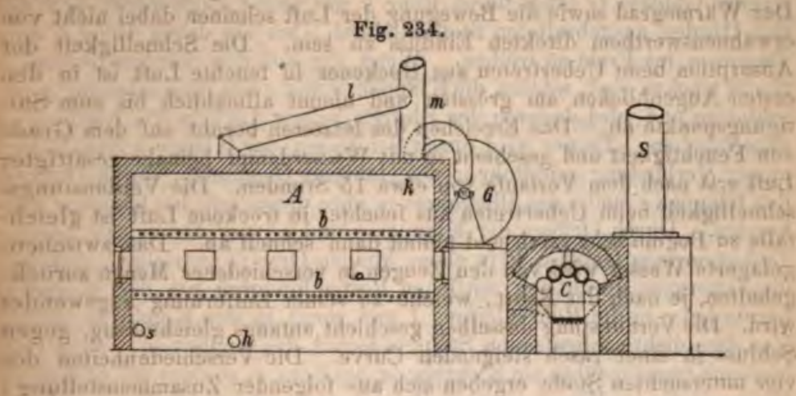
Die Kleider auf dem Körper enthalten bedeutend weniger Wasser als ausserhalb des Einflusses des Körpers, nur die Fussbekleidung enthält auf dem Körper erheblich mehr Wasser.

Apparat zum Verkohlen von Pflanzenstoffen in Wolle, Lumpen u. dgl. Nach Angabe von Kreusch u. Emonds in Dolhain bei Verviers, Belgien (D. R. P. Nr. 20028), ist bei dem in Fig. 234 bis 236 (S. 961) dargestellten Carbonisirapparat die luftdicht verschliessbare Kammer *A* aus feuerfesten Stoffen erbaut und aussen mit

1) Zeitschrift f. Biologie 1881 S. 184.

dicht gelötheten Bleiplatten belegt. Die Kammer enthält zwei oder mehr über einander liegende Hürden *b* aus Glasstäben, welche den zu verkohlenden Stoff aufnehmen. Die im Ofen *C* liegenden Röhren münden

Fig. 234.



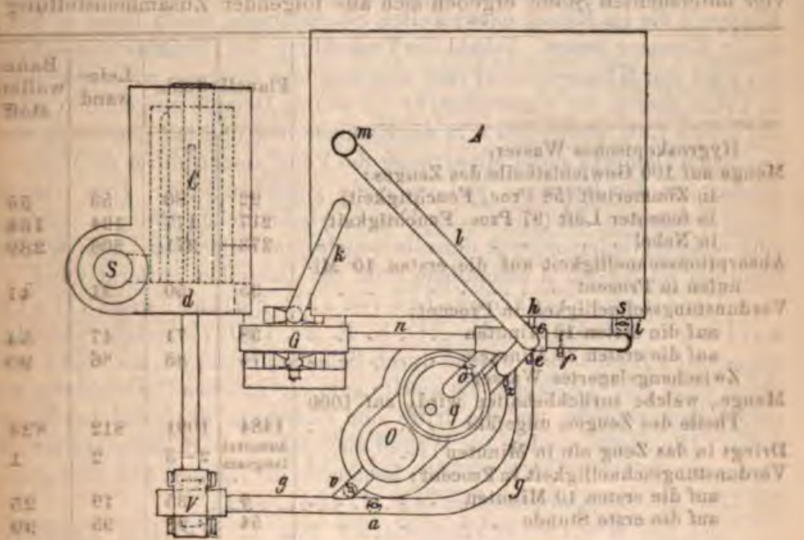


Fig. 235.

Fig. 236.

einerseits in eine eiserne Luftkammer *d*; andererseits sind davon zwei nach unten, seitlich neben dem Rost durchgehend in den Aschenraum geführt und haben daselbst als Mündung ein enges Sieb. Die übrigen Röhren reichen mit ihrer Mündung vorn aus dem Ofen ins Freie heraus. Das Feuer streicht, vom Roste ausgehend, r[illegible] unter den Röhren durch, steigt daselbst seitlich au[illegible] fe[illegible] Röhren

befindlichen Zug nach vorn und wieder nach hinten zurück in den seitlich stehenden Schornstein *S*. Das Gebläse *V* treibt die der Luftkammer *d* entnommene heisse Luft durch Rohr *g* bei *h* in die Kammer *A*. Ein zweites Gebläse *G* saugt durch Rohr *k* die heisse Luft durch den auf den Hürden ausgebreiteten Stoff hindurch, um sie durch Rohr *l* zum Kamin *m* ins Freie zu treiben. Wenn die auf den Hürden liegenden Stoffe trocken sind, werden die Klappen *a* und *c* der Röhrenleitung *g* geschlossen und wird dadurch der Eintritt heisser Luft in die Kammer *A* unterbrochen. Ferner wird durch Schliessen der Klappe *e* das Rohr *l* ausser Verbindung mit Rohr *n* des Gebläses *G* gesetzt, durch Oeffnen der Klappen *f* und *i* des Blasrohres *n* aber dieses mit der Kammer verbunden. Durch Oeffnen der Klappen *v* und *z* wird ferner ein heisser Luftstrom vom Gebläse *V* in einen kleinen Ofen *O* getrieben, welcher die Feuergase durch den seitlichen Rost *p* hindurch um den Kessel *q* herum bei *r* in die Röhrenleitung *l* und somit in den Kamin *m* treibt. Von dem dicht schliessenden Steingutdeckel des kupfernen, innen verbleiten Kessels *q* führt ein Knierohr in das Rohr *n*, so dass bei geöffneter Klappe *o* die im Kessel entwickelten Säuredämpfe durch Rohr *n* bei *s* in die Kammer treten. Sobald die Verkohlung der Pflanzenstoffe erfolgt ist, wird den Klappen sofort ihre ursprüngliche Stellung wiedergegeben, in Folge dessen der weitere Zutritt der sauren Dämpfe aufgehoben wird, die heisse Luft wieder bei *h* in die Kammer tritt und mit den darin vorhandenen Dämpfen unter Mitwirkung des Ventilators *G* durch die Röhrenleitung *l* in den Kamin *m* und ins Freie getrieben wird. Dies wird so lange fortgesetzt, bis alle in der Kammer befindlichen Dämpfe entfernt sind und ein Niederschlagen derselben nicht mehr eintreten kann, worauf dann der im Kasten *A* befindliche Stoff aus demselben entfernt wird.

Der Carbonisationsofen von J. C. Fellner und C. Heinzerling in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 19067) besteht aus drei gemauerten Kammern, welche durch Schiebethüren getrennt sind, und deren erste zum Trocknen, die zweite zum eigentlichen Carbonisiren mit gasförmigen Stoffen, und die dritte zum Entsäuern der gebeizten Stoffe dient. Die Stoffe werden auf Wagen eingeführt. — E. Miauton[1] in Montreux (*D. R. P. Nr. 17550) behandelt die Lumpen 4 bis 5 Stunden bei 120° mit Salzsäuredämpfen (vgl. J. 1881. 862).

Bei der Wollwaschmaschine von E. Mehl in Augsburg (*D. R. P. Nr. 19793) wird Luft eingeblasen, um die Loslösung des Schmutzes zu erleichtern. — Zum Durchziehen der zu waschenden Fasern durch den Waschtrog der Wollwaschmaschine verwendet J. Clough[2] in Grove Mills bei Neighley, England (*D. R. P. Nr. 17558), statt der bekannten Rechen in der unteren Hälfte des Troges angebrachte, in der Längenrichtung hin- und hergehende, mit Stiften oder Zähnen besetzte Leisten.

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *380.
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *432.

Hugo Fischer[1]) beschreibt die Neuerungen in der Gespinnstfabrikation. — E. Serrell in Lyon (*D. R. P. Nr. 18937) construirte einen Apparat zur Registrirung der Dicke von Rohseide und anderen Fäden.

Pflanzenfasern.

Aus den Blättern der echten Ananas (Bromelia) wird ebenso wie aus jenen der Agaven ein Faserstoff gewonnen, welcher je nach dem Grade der Feinheit entweder zu Seilerarbeiten (Taue, Stricke u. dgl.), oder zu Geweben verarbeitet wird. Beide Pflanzen, welche auch mit dem gemeinschaftlichen Namen „Silkgrass" bezeichnet werden, kommen in grossen Mengen in Centralamerika vor. Die Ananasfaser ist im Allgemeinen feiner und glänzender als die Agaven- oder Pitefaser und besitzt eine Festigkeit, welche der des russischen Hanfes noch überlegen ist. Zur Entfernung der Gewebetheile von den beiden Seiten der Blätter construirte Eug. Beovide in Mineral de Catorce, Mexico, (Am. P. Nr. 251818) eine Maschine[2]).

Um Jute, Chinagras, Hanf, Flachs und andere Pflanzenfasern biegsam und weich zu machen, will sie J. Sachs in Manchester (Oesterr. P. v. 14. Oct. 1880) in eine 1 bis 5procentige Lösung von Oxalsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder Weinsäure legen, auswaschen, dann mit einer 10 bis 20procentigen Alkalilauge behandeln, welche man noch mit etwas Borax, Ammoniak oder Wasserglas versetzt. Nun wird nochmals gewaschen, mit verdünnten Säuren behandelt und mit Wasser gut abgespült. Um die Faserstoffe zu bleichen, sollen dieselben mit Salpetersäure behandelt, dann mit alkalischen Laugen ausgekocht und mit Wasser gewaschen werden. — Ueber die Gewinnung der Nesselfaser macht B. Rosenheim[3]) kurze Mittheilungen.

J. F. Cross[4]) macht weitere Mittheilungen über die chemische Technologie der Jutefaser (vgl. J. 1881. 866). Die Jute ist bekanntlich die durch Rösten abgesonderte Bastfaser einiger Corchorusarten, welche in Indien, namentlich Bengalen gewonnen wird. Die Eingeborenen schneiden für ihren Gebrauch die 3 bis 4 Meter hohen Pflanzen noch vor der Blüthezeit, um daraus die feinsten Fabrikate fertigen zu können, während sie die für den europäischen Markt bestimmten Stengel reif werden lassen, so dass die elastischen dünnwandigen Röhren der Jutefaser zu dickwandigen Cylindern werden. Die nach Europa gebrachte Rohfaser besteht nur aus dem abgetrennten Bast, achdem das untere Ende, etwa $^1/_6$ der ganzen Länge und die Wurzeln

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. *119 und 195.
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *121; 245 S. *18.
3) Gewerbebl. für Hessen 1882 S. 351.
4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. *129.

abgeschnitten sind, um als Juteabfall in der Papierfabrikation Verwendung zu finden. Die feinsten Fasern, in welche sich die Jute durch mechanische Mittel zerlegen lässt, bilden glatte, cylindrische Bündel (Fig. 237 *e* eine isolirte Fiber) von mikroskopischen Fibern, deren jede einen hohlen Cylinder mit unregelmässig verdickten Wänden bildet. — Die Jute besteht aus Abkömmlingen der Cellulose, Bastose genannt, welche einen Uebergang von den Kohlehydraten zu den aromatischen Verbindungen bildet. Bei der Behandlung mit Chlor gibt die Bastose eine gechlorte Verbindung, welche mit Natriumsulfit einen schön fuchsinrothen Farbstoff liefert, durch Alkalien aber in unlösliche Cellulose und lösliche, Gerbsäure ähnliche Stoffe zerfällt. Während man somit die Cellulose, um sie zu färben, zunächst mit Tannin beizen muss, enthält die Jute dieses Beizmittel bereits, und nimmt daher Anilinfarbstoffe sehr leicht auf. Beim Lagern grosser Massen feuchter Jute spaltet sich der Faserstoff, namentlich bei Gegenwart von Meerwasser, in Tannin ähnliche Verbindungen und zur Gruppe der Pectinsäure gehörende Säure, wobei die Faser allmählich zerfällt. Die nach Europa kommende Jute ist daher wahrscheinlich schon mehr oder weniger verdorben. Durch Säuren wird die Jute schon bei niederer Temperatur in lösliche Verbindungen übergeführt; diese gehen bei etwas höherer Temperatur in dunkelbraune, humusartige Substanzen einerseits und in flüchtige, unangenehm riechende Stoffe, wie Furfurol u. dgl., über, wodurch der widerliche Geruch und die Neigung zur Verfärbung bei vielen mit Säure behandelten Jutewaaren entsteht. Die Färber dürfen also keineswegs für Jute dieselben Verfahren anwenden, wie für die so viel beständigere Cellulose. Mehrere Tonnen Jutegarn wurden völlig verdorben, weil beim Färben eine grosse Menge Schwefelsäure angewandt war, ohne die Einwirkung derselben auf die Jute zu berücksichtigen. Der schädliche Einfluss der Säure kann vermieden werden, wenn dem zum Spülen dienenden Wasser etwas essigsaures Natrium zugesetzt wird. — D[illegible] Behandlung mit Wasser oder Dampf bei 120 bis 130° wird die F[illegible] vollkommen zerstört und grösstentheils in lösliche Produkte umgewa[illegible] Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen mit einer Lösung von essigs[illegible]

Fig. 237.



atrium, wobei freie Essigsäure überdestillirt, so dass die Jute unter
ildung von Säuren zersetzt wird. Die Anwesenheit von Natriumsulfit
indert schon in kleiner Menge diese Zersetzung, wohl wegen der be-
annten Verbindungsfähigkeit dieses Salzes mit Aldehyden, welche ver-
uthlich bei der Einwirkung oxydirender Stoffe auf Jute zunächst ent-
ehen.

Die rohe Faser kann zwar leicht durch Behandlung mit über-
angansauren Salzen und nachfolgendem Auswaschen mit verdünnten
äuren, auch mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon gebleicht werden,
iese Verfahren sind aber zu theuer. Wollte man ferner die Jute mit
hlorkalk in derselben Weise bleichen, wie Baumwolle oder Leinwand,
würde sie die gechlorte Verbindung bilden, welche leicht an der
chsinrothen Farbe, die sie beim Befeuchten mit Natriumsulfit annimmt,
u erkennen ist. Wird ein solches Gewebe später beim Drucken mit
ampf behandelt, so wird durch Zersetzung der Chlorverbindung Salz-
äure frei, es tritt dunkelbraune Färbung und schliesslich völliges Zer-
llen ein. Oft sind diese Erscheinungen erst dann aufgetreten, wenn
ie Fabrikate in Gebrauch genommen wurden, wodurch das allgemein
erbreitete Vorurtheil gegen die Jute verstärkt worden ist. Zu beachten
t ferner, dass die Jute durch Hypochlorite zu Verbindungen oxydirt
ird, welche unlösliche Kalkverbindungen bilden, die sich auf der Faser
iederschlagen, wenn Chlorkalk zum Bleichen angewandt wurde, so dass
ie gewöhnliche Bleichmethode bei Jute ein sich rauh anfassendes, sprödes
nd übelriechendes Produkt von untergeordneter Qualität liefert. —
ach Cross werden nun die gewebten Stoffe mit einer Lösung von
Vasserglas, Soda oder Borax bei 70 bis 80° gewaschen, dann in eine
ösung von Natriumhypochlorit gebracht, welche 0,7 bis 1 Proc. wirk-
ames Chlor, entsprechend 2 Proc. Chlorkalk enthält. Durch einen ge-
ngen Ueberschuss von Soda verhindert man die Bildung gechlorter
rodukte aus der Faser vollständig. Nach vollständigem Abspülen
erden die Stoffe in kalte verdünnte Salzsäure, welche eine kleine Menge
chwefligsäure enthält, gebracht, um Eisensalze und basische Ver-
indungen zu entfernen, welche später unter der Einwirkung von Oxy-
ationsmitteln eine Verfärbung der Faser veranlassen könnten. So be-
andelt, zeigen die Stoffe eine blasse Crêmefarbe und ein schön weiches
nd glänzendes Ansehen. Sollen sie gefärbt werden, so können sie,
ach gründlichem Spülen, sofort in das Färbebad kommen. Die zum
rucken bestimmten werden dagegen in ein Bad von Natriumbisulfit ge-
racht, welches 1 bis 2 Proc. SO_2 enthält. Die Stoffe bleiben nun 2
is 3 Stunden liegen und werden dann auf Dampfcylindern getrocknet.
Iierbei entweicht Schwefligsäure und die Stoffe sind nach dem Trocknen
leichmässig mit Natriumsulfit getränkt, welches später die oxydirende
nd zerstörende Wirkung des Dämpfens auf die Faser hindert, ohne die
Entwicklung der aufgedruckten Farben zu beeinträchtigen. Ausserdem
ird die Weisse der S[illegible] die Behandlung mit Natriumbisulfit
och erhöh[illegible] Ge[illegible] Materials braucht 7 bis 8 Proc.

nicht zu übersteigen, bei einer Verminderung der Zugfestigkeit um etwa 10 Proc. [1]).

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Zum Bleichen der Tussahseide wird nach Palangié und Bedu [2]) die in gewöhnlicher Weise entschälte Seide 30 Minuten in eine mehr oder weniger concentrirte Bromlösung getaucht. Nach dem Abtropfen bringt man sie in ein zweites Bad aus irgend einer verdünnten Säure. Nach Verlauf von ungefähr $^1/_2$ Stunde nimmt man die Waare heraus und lässt sie abermals abtropfen. Häufig sind zwei oder mehrere Brombäder mit ebenso viel darauf folgenden Säurebädern nöthig. Wein- oder Citronensäure liefern die besten Resultate; sie können übrigens auch durch alkalische Lösungen ersetzt werden, wozu sich kohlensaures Natron am besten eignet. Schwefligsaure und saure schwefligsaure Salze, sowie Schwefligsäure sind gleichfalls geeignet für das zweite Bad. — Nach M. Reimann [3]) ist Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen der Tussahseide wenig geeignet; er empfiehlt die Verwendung von übermangansaurem Kalium.

Zum Bleichen von Pflanzenfasern bringt L. Jusselin [4]) das Gewebe in ein 60° warmes Bad von 2 bis 3procentiger Salzsäure, nach 24 Stunden in eine 2procentige Bromlösung. Hier wird es 24 Stunden lang in steter Bewegung erhalten. Dann wird es herausgenommen und das Brom in 4 bis 5 Zwischenräumen von je 2 bis 3 Stunden mit sehr verdünnter Natronlauge gesättigt. In dem erhaltenen Bade von unterbromigsaurem Natron verweilen die Gewebe 12 Stunden, werden dann mit 1procentiger Natronlauge und schliesslich mit reinem Wasser gespült. Man trocknet sie zuerst in freier Luft, dann in einem 40° warmem Luftstrom. Aus dem alkalischen Bade lässt sich durch reine oder Salpetrigsäureanhydrid enthaltende Schwefelsäure fast die Gesammtmenge des Broms wieder in Freiheit setzen, es kann daher dasselbe Bad wiederholt zum Bleichen dienen. Wenn schliesslich soviel schwefelsaures Natron sich in dem Bade angehäuft hat, dass der Bleichprocess dadurch beeinträchtigt wird, so wird das Brom durch Kammerschwefelsäure in Freiheit gesetzt und die erhaltene Lauge durch eine 1 bis 2 Meter hohe Schicht Schwefelkohlenstoff aufsteigen gelassen. Letzterer nimmt alles Brom auf, welches ihm darauf durch Schütteln mit wenig Wasser und gelöschtem Kalk entzogen wird. Aus dem erhaltenen, leicht transportirbaren Bromkalk wird durch verdünnte Schwefelsäure Bromlösung erhalten und durch Decantiren von dem sich absetzenden schwefelsauren Kalk getrennt.

1) Vergl. Bullet. de Mulhouse 1882 S. 126.
2) Centralbl. f. Textilindustr. 1882 S. 152.
3) Färberzeit. 1882 S. 14 und 198.
4) Musterzeit. 1882 S. 234.

Der Bleichapparat von J. Morris in Manchester (*D. R. P. Nr. 18685) soll es ermöglichen, die verschiedenen Behandlungen der Stoffe zum Bleichen in ein und demselben Bottich vorzunehmen[1]). — Um zu verhüten, dass bei Vacuum-Bleichapparaten die Chlorflüssigkeit und die Säure zugleich in den geschlossenen Bleichbottich gelangen, ist von C. T. Jacoby in Nottingham (D. R. P. Nr. 17721) eine Einrichtung getroffen, welche, wenn eines der Ventile, welche eine Flüssigkeit in den Bottich zulassen, geschlossen wird, gleichzeitig die Oeffnung eines Luftzulassventiles zu der betreffenden Röhre bewirkt, so dass in den Bottich nicht weiter Flüssigkeit gesaugt werden kann.

Nach C. A. Martin in Wildenfels (Oesterr. P. v. 8. Januar 1882) werden zur Chlorbleiche 500 Grm. Kalisalpeter in 10 Liter einer 5° starken Lösung von schwefelsaurer Thonerde, ferner 100 Grm. Salicylsäure in 1 Liter Spiritus, sowie 500 Grm. Kalisalpeter in 5 Liter Wasser gelöst und mit 500 Grm. Schwefelsäure versetzt. Diese 3 Mischungen, der Chlorflüssigkeit zugesetzt, sollen nicht nur ein schönes Bleichresultat, sondern auch völlige Geruchlosigkeit bewirken. — Um Garn und Gewebe aus Leinen, Hanf, Jute u. dgl. zu bleichen, will A. Brégeard in Lille, Frankreich (D. R. P. Nr. 20177) die Chlorkalklösung mit unterchlorigsaurem Natrium oder Kalium und und schwefelsaurem Zink versetzen.

Bleichen mittels Elektricität. J. J. Dobbie und J. Hutcheson[2]) haben versucht, Gewebe mittels durch Elektrolyse hergestellten Chlores zu bleichen. Zu diesem Zweck wurden die Stoffe zwischen in Seewasser eingetauchten, aus Kohle hergestellten Walzen hindurch geführt, welche mit den Polen einer galvanischen Säule verbunden waren. Um das hierdurch gebildete Hypochlorid zu zersetzen, wurde das Gewebe dann durch verdünnte Säure hindurch geführt und so völlig gebleicht (vgl. S. 380).

Das Bleichen mit Schwefligsäure bespricht M. Moyret[3]). Die Stoffe werden in einer Schwefelkammer auf Stangen aufgehängt und zwar feucht, wie sie nach dem Waschen aus den Schleudern kommen. Man bedeckt sie mit einer Lage dicken Tuches, welches von Zeit zu Zeit gewaschen werden muss. Nach der Beschickung der Schwefelkammer entzündet man in einer Ecke derselben den in einem eisernen Tiegel befindlichen Schwefel und verschliesst die Kammer. So lange in der Luft der letzteren noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, brennt der Schwefel und die Schwefligsäure verdichtet auf der feuchten Faser. Nach Ansicht von Moyret wirkt die Schwefligsäure nur im Augenblick der Condensation bleichend und er vergleicht sie mit einer Wirkung der Säure im status nascendi, indem er das Nichtwirken der Schwefligsäure in Lösung auf das Fehlen dieses Umstandes zurückführt (vgl. S. 977). Je nach der Reinheit des Weiss, das man erhalten will, lässt man die

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. *25.
2) Chemic. News 45 S. 275.
3) Textile de Lyon 1881 S.

Waare 12, 24 oder mehr Stunden in der Schwefelkammer. Das Bedecken mit Tuch verhindert, dass die an der Decke sich bildenden Schwefelsäuretropfen auf die Waare fallen und sie an den Berührungsstellen zerstören. Ist das Schwefeln beendet, so jagt man die in der Kammer befindliche Luft durch Gebläse in den Fabrikkamin und unterwirft die Stoffe der Entschweflung. Dies geschieht durch eine leichte Behandlung mit lauwarmer Salzsäure. Von etwaiger Schwefelcondensation herrührende gelbe Flecken verschwinden und das Weiss tritt hervor. Manchmal wird 2mal geschwefelt, wenn es sich um ein ganz besonders gutes Weiss handelt. Man kann auch die Stoffe mit einer Sodalösung behandeln, in welchem Falle sich auf der Faser Natriumbisulfit bildet; es wird dieses Verfahren besonders zum Bleichen von Stroh benutzt. Das Natriumbisulfit wird im Grossen zum Bleichen von loser Wolle angewendet; man lässt die Wolle in der Natriumsulfit-Lösung einige Stunden liegen und zieht sie dann durch lauwarme Salzsäure. — Nach Lauber[1]) verdankt die gasförmige Schwefligsäure ihre stärkere Wirkung lediglich dem Umstande, dass sie in gasförmigem Zustande bei der Berührung mit der wenig feuchten Faser höchst concentrirt auftritt, während der Gehalt einer Schwefligsäurelösung am Sättigungspunkte seine Grenze findet. — Derselbe[2]) berichtet über einen Unfall beim Bleichen, indem durch unvorsichtige Anwendung der Kalkbeuche die Stoffe fleckig wurden.

F. Goppelsroeder[3]) empfiehlt die Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei. Um auf Zeug oder Papier beispielsweise Anilinschwarz gleichzeitig zu bilden und zu fixiren, tränkt er dieselben mit der wässerigen Lösung eines Anilinsalzes, bisher vorzugsweise mit der des Chlorhydrates. Alsdann legt er dieselben auf eine auf einer isolirenden Kautschuk- oder Glasscheibe ruhende Metallplatte, welche durch die nachfolgende Reaction nicht angegriffen wird und mit dem einen Pole einer galvanischen Batterie oder der kleinen Dynamomaschine in Verbindung steht. Hierauf legt er auf das feuchte Zeug oder Papier eine zweite Metallplatte, welche die wieder zu gebende erhabene Zeichnung oder Schrift trägt und mit dem anderen Pole in Verbindung steht. Indem er den nöthigen Druck gibt und gleichzeitig den Strom durchgehen lässt, erhält er die schwarze Copie der Zeichnung. Je nach der Leitungsfähigkeit der Lösung des angewendeten Anilinsalzes, je nach der Säure des Salzes, dem Verdickungsmittel, der Temperatur und der Stärke des Stromes braucht man für die vollständige Erzeugung des Schwarz blos einige Sekunden bis 1 Minute. Man kann sehr leicht und rasch mit einem Stifte von nicht angreifbarem Metalle oder von leitender Kohle, welche die eine der Elektroden bilden, auf Zeug oder Papier schreiben, welche mit der Lösung des Anilinsalzes getränkt worden sind und auf einer die andere Elektrode bildenden

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 183.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 267.
3) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 225.

Metallplatte ruhen. Da, wo der Stift unter leisem Drucke das Zeug oder Papier berührt, geht der Strom durch und bildet das Schwarz. Man kann so fast mit gleicher Schnelligkeit wie auf die gewöhnliche Art schreiben oder zeichnen. Schrift und Zeichnung sind aber nicht nur wie gewöhnlich mechanisch, sondern chemisch fixirt, weil das Anilinschwarz im Entstehen selbst auf der Faser niedergeschlagen wurde. Durch unvollständige Entwickelung erhält man blos die Zwischenstufe zwischen Anilin und Schwarz, nämlich das mit dem Namen Emeraldin bezeichnete Grün, oder auch ein Gemisch von Schwarz und Grün. Dieses elektrochemische Verfahren wird sich anwenden lassen, um in den Bleichereien, Färbereien und Druckereien die Stücke in echter schwarzer oder sonstiger Farbe zu zeichnen, welche den verschiedenen Operationen der Bleicherei, Färberei oder Druckerei widerstehen würde. Ebenso könnte man in den Zollstätten, sowie im Handel u. s. w. auf höchst einfache und dauerhafte Art stempeln. Will man nicht blos schwarze Zeichnungen auf Zeug darstellen, sondern Stränge oder Zeuge, z. B. Ueni-Anilinschwarz färben, so muss man die Faser zuerst für den Strom leitend machen, indem man auf ihr beispielsweise eine sehr dünne Metallschicht niederschlägt. Taucht man sie hernach als positive Elektrode in die Lösung des Anilinsalzes und in diese noch die negative Platinelektrode, so findet Deshydrogenation des Anilins, d. h. Bildung des Schwarz auf der Faser und im Augenblicke seiner Entstehung dessen vollkommene Fixation auf der Faser statt.

Aehnlich wie für die gleichzeitige Entwickelung und Fixirung der Farben kann man auch für das Wegätzen oder Rongiren von auf Zeugen fixirten Farben, z. B. das Türkischroth oder Indigblau, vorgehen. Man tränkt hierzu das gefärbte Zeug mit einer Lösung von Salpeter, Kochsalz oder Chloraluminium, indem man sonst die gleichen Anordnungen trifft. Am positiven Pole bildet sich beim Durchgehen des Stromes im ersten Falle Salpetersäure, in den beiden letzteren Fällen Chlor. Beide greifen die Farbe an und bleichen sie durch Umwandlung in weisse Oxydationsprodukte. Wählt man Salze, woraus durch die Elektrolyse Basen frei werden, welche die Rolle von Beizen spielen, so kann man durch ein nachheriges Färbebad neue Färbungen an den geätzten Stellen hervorbringen. — Hat man beispielsweise Türkischroth oder Indigblau gefärbtes Zeug mit salzsaurem Anilin getränkt, so wird überall da, wo der Strom durchgeht, nicht nur die Farbe weggeätzt, sondern zugleich auch Anilinschwarz gebildet, welches im Augenblicke seiner Entstehung sich auf dem Zeuge fixirt. So bilden sich schwarze Zeichnungen oder Schriftzüge oder Stempelabdrücke auf türkischrothem oder indigblauem Grunde. Wie das Anilin verhalten sich alle anderen aromatischen Verbindungen, aus welchen ebenso leicht wie aus Anilin Farben entwickelt werden können. Man kann daher verschiedenerlei Färbungen auf elektrolytischem Wege hervorrufen. Ferner ist es möglich, auf die Fasern Metalle niederzuschlagen, von welchen bekanntlich mehrere seit langer Zeit eine Anwendung als Farben in der Druckerei gefr

haben. Man braucht nur das Zeug mit der hinlänglich verdickten Lösung des Salzes eines solchen Metalles zu tränken und die negative Elektrode wirken zu lassen, um gleichzeitige Ausscheidung und Fixation des Metalles zu beobachten. Man kann ferner die Oxydation der Farben während ihres Aufdruckes verhüten, indem man z. B. in den Farbetrog der Druckwalze die negative Elektrode einer Säule oder einer kleinen Dynamomaschine eintaucht und indem man den Inhalt dieses Haupttroges, sei es durch eine Wand aus Pergamentpapier, sei es durch eine Platte aus porösem Thone oder durch eine einfache Röhre mit einem zweiten sehr kleinen sekundären Behälter in leitende Verbindung bringt, der dieselbe Farbe oder eine beliebige leitende Flüssigkeit enthält, in welche die positive Elektrode eintaucht. Es ist der am negativen Pole in der Druckfarbe entwickelte Wasserstoff, welcher ihre Oxydation verhindert. Eine Reihe von Farbe erzeugenden Mischungen oxydiren sich sehr schnell und bieten deshalb gewisse Schwierigkeiten in der Druckerei, beispielsweise das Solidblau, dann die durch Mischen von Propiolsäure und Natriumxanthogenat erhaltene, sowie die für Anilinschwarz-Erzeugung angewendeten Gemische[1]. Endlich kann man den Strom zur Bereitung der Küpen des Indigblau, Anilinschwarz u. s. w. verwenden, indem man sich des am negativen Pol entstehenden Wasserstoffes bedient. Man gelangt dadurch ganz ebenso gut zur Reduction des Farbstoffes wie durch die Einwirkung gewöhnlicher Reductionsmittel: Eisenvitriol, Zink, Hydrosulfit, Glucose u. s. w. Für die basischen Küpen wendet man am besten als Lösungsmittel, z. B. des Indigweiss, die Alkalien und für die sauren Küpen die Schwefelsäure an. Wenn dann die Küpen bereitet sind, kann man am besten ihre Oxydation dadurch verhindern, dass man die negative Elektrode eines schwachen ununterbrochenen Stromes auf sie einwirken lässt. Natürlich muss eine so vollständig wie mögliche Trennung der beiden Elektroden beobachtet werden, was sich jedoch ziemlich leicht bewerkstelligen lässt[2].

Indigodruck. Nach J. Ribbert in Hohenlimburg (D. R. P. Nr. 20 586) wird der im Handel befindliche natürliche Indigo (2000 Grm.) mit Aetznatronlauge von 20° B. (4400 Grm.) 24 Stunden lang eingeweicht und in einer Indigomühle gemahlen. 500 Grm. möglichst Zucker freies Dextrin wird mit Wasser zu einem Brei verarbeitet, der gemahlene Indigo zugerührt, die Masse in einem Doppelkessel, der mit Wasser fortwährend gekühlt werden kann, gegeben und ganz allmählich trockenes Aetznatron in solchen Mengen zugeführt, dass unter fortwährendem

---

1) Schmid (S. 977) bemerkt hierzu: Plausibel erscheint hierbei nur die Anwendung für Solidblau; das Propiolblau leidet gerade am entgegengesetzten Uebelstand wie das letztere, d. h. es „reducirt“ sich zu schnell; der elektrolytische Wasserstoff würde also eher die Blaubildung vor dem Druck, d. i. die Verderbniss der Farbe beschleunigen. Ebenso unlogisch wäre die Einführung des erstern in Anilinschwarzfarben; es würde hierbei ja nur Zerstörung des oxydirenden Mittels und folgerichtig Verhinderung der Schwarzbildung auf der Faser provocirt werden.

2) Vom Verf. gütigst eingesandte Proben sind sehr hübsch. F.

Rühren die Temperatur nicht über 31° steigt. Ist das Natron aufgelöst, so lässt man die Masse etwa 6 Stunden unter Luftabschluss stehen und druckt sie, wenn stark verdickt, auf vorher imprägnirtes Zeug auf. Das Zeug wird mit Traubenzucker imprägnirt, bedruckt, getrocknet und dann in einem continuirlichen Dampfapparat etwa 5 Minuten feuchten Dämpfen ausgesetzt. Hierbei wird der Indigo durch den Dampf mit Hülfe des Zuckers und des Aetznatrons reducirt. In der direkt darauf folgenden Wasserpassage wird der Indigo 30 Minuten lang oxydirt und das Zeug darauf getrocknet. — Lauber[1]) bezeichnet das Verfahren als nicht neu.

Zum Färben mit Indigo werden nach V. Lehr[2]) in ein unglasirtes Gefäss 1,5 Kilogrm. gestossene Körner von Cassia tora (Acacia orig. Ind.) gegeben und dieselben mit Wasser mehrere Male ausgekocht, die gesammten Abkochungen vereinigt, eine Hand voll gelöschter Kalk, 12 Kilogrm. Indigo von geringer und 3 Kilogrm. Indigo von besserer Qualität, sowie 360 Liter Wasser zugegeben. Man bedeckt das Gefäss und lässt 24 Stunden stehen. Tags darauf rührt man jede Stunde bis Mittags um und nach 4stündiger Ruhe wird $^1/_2$ Karren voll Sodaasche und ein Korb ($^1/_4$ Para = etwa 18 Liter) gelöschter Kalk zugefügt. 5 Tage nachher ist das Bad fertig und, je nach der Qualität des angewendeten Indigos, hinreichend zum Färben von 15 bis 20 Stücken zu 15 Meter Länge. Man muss mehrere solche Bäder zur Verfügung haben, um methodisch arbeiten zu können, — daher geht die Zahl der Farbkufen von 9 bis 18 — und zwar färbt man zuerst die Waare in schon gebrauchten Bädern leicht an. Vor Allem wird die Rohwaare 2 Stunden in Wasser eingelegt und, nachdem sie gut abgetropft ist, färbt man sie wie angegeben im schwächsten Bade leicht blau, zieht sie heraus, taucht sie einen Augenblick in Wasser und trocknet sie an der Sonne. Nach dem Trocknen bringt man die Waare in das zweite Bad, welches etwas stärker ist als das erste, worauf man, ohne zu waschen, wieder an der Sonne trocknet. Auf ganz dieselbe Weise werden die Stücke durch alle übrigen Bäder gezogen. Nach dem letzten Bade wird die Waare gewaschen, getrocknet und behufs Beschwerung mit einer Abkochung von Eleusina coracana behandelt, eine Art schwarzer Hirse (Indisch Kévarou, eine Grasart von 1,2 Meter Höhe, deren Körner von den Eingeborenen wie Reis gegessen wird). Nach dem Trocknen wird die Waare 4fach zusammengelegt und auf dicken Stämmen des Tamarindenbaumes mit breiten Knütteln von demselben Holze geschlagen. Dies geschieht, um jenen Kupferglanz hervorzubringen, welcher bei den afrikanischen Käufern so beliebt ist; auch ersetzt diese Behandlung, allerdings in höchst primitiver Weise, das bei uns gebräuchliche Kalandern. Um eine Post von 300 Meter zu färben, verwendet man gewöhnlich nachstehende Mengen:

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 267.
2) Bullet. *de Mulhouse 1881* S. 271; Dingl. polyt. Journ. 245 S. 266.

haben. Man braucht nur das Zeug mit der hinlänglich verdic
Lösung des Salzes eines solchen Metalles zu tränken und die neg
Elektrode wirken zu lassen, um gleichzeitige Ausscheidung und Fix
des Metalles zu beobachten. Man kann ferner die Oxydation der Fa
während ihres Aufdruckes verhüten, indem man z. B. in den Farbetro
Druckwalze die negative Elektrode einer Säule oder einer kleinen Dyn
maschine eintaucht und indem man den Inhalt dieses Haupttroges, s
durch eine Wand aus Pergamentpapier, sei es durch eine Platte aus por
Thone oder durch eine einfache Röhre mit einem zweiten sehr kl
sekundären Behälter in leitende Verbindung bringt, der dieselbe F
oder eine beliebige leitende Flüssigkeit enthält, in welche die pos
Elektrode eintaucht. Es ist der am negativen Pole in der Druckt
entwickelte Wasserstoff, welcher ihre Oxydation verhindert. Eine F
von Farbe erzeugenden Mischungen oxydiren sich sehr schnell und bi
deshalb gewisse Schwierigkeiten in der Druckerei, beispielsweise
Solidblau, dann die durch Mischen von Propiolsäure und Natr
xanthogenat erhaltene, sowie die für Anilinschwarz-Erzeugung a
wendeten Gemische [1]). Endlich kann man den Strom zur Bereitung
Küpen des Indigblau, Anilinschwarz u. s. w. verwenden, indem
sich des am negativen Pol entstehenden Wasserstoffes bedient.
gelangt dadurch ganz ebenso gut zur Reduction des Farbstoffes wie d
die Einwirkung gewöhnlicher Reductionsmittel: Eisenvitriol, Z
Hydrosulfit, Glucose u. s. w. Für die basischen Küpen wendet man
besten als Lösungsmittel, z. B. des Indigweiss, die Alkalien und für
sauren Küpen die Schwefelsäure an. Wenn dann die Küpen ber
sind, kann man am besten ihre Oxydation dadurch verhindern, dass
die negative Elektrode eines schwachen ununterbrochenen Strome
sie einwirken lässt. Natürlich muss eine so vollständig wie mög
Trennung der beiden Elektroden beobachtet werden, was sich j
ziemlich leicht bewerkstelligen lässt [2]).

Indigodruck. Nach J. Ribbert in Hohenlimburg (D.
Nr. 20 586) wird der im Handel befindliche natürliche Indigo (200
mit Aetznatronlauge von 20° B. (4400 Grm.) 24 Stunden lang
weicht und in einer Indigomühle gemahlen. 500 Grm. möglichst
freies Dextrin wird mit Wasser zu einem Brei verarbeitet, der ge
Indigo zugerührt, die Masse in einem Doppelkessel, der mit Was
während gekühlt werden kann, gegeben und ganz allmählich
Aetznatron in solchen Mengen zugeführt, dass unter fortw

---

1) Schmid (S. 977) bemerkt hierzu: Plausibel erscheint hie
Anwendung für Solidblau; das Propiolblau leidet gerade
gesetzten Uebelstand wie das letztere, d. h. es „reducirt" si
der elektrolytische Wasserstoff w[illegible] her die Blaubildu
Druck, d. i. die Verderbniss [illegible] hleunigen. Eb
wäre die Einführung des erst[illegible] schwar
hierbei ja nur Zerstörung des [illegible] els und
rung der Schwarzbildung auf [illegible] t werde
2) Vom Verf[illegible] igst ei[illegible] änd seh

Rühren die Temperatur nicht über 31° steigt. Ist das Natron [illegible] so lässt man die Masse etwa 6 Stunden unter Luftabschluss [illegible] druckt sie, wenn stark verdickt, auf vorher imprägnirtes Zeug [illegible] Zeug wird mit Traubenzucker imprägnirt, bedruckt, getrocknet [illegible] in einem continuirlichen Dampfapparat etwa 5 Minuten feuchtem [illegible] ausgesetzt. Hierbei wird der Indigo durch den Dampf mit Hülfe des Zuckers und des Aetznatrons reducirt. In der direkt darauf folgenden Wasserpassage wird der Indigo 30 Minuten lang oxydirt [illegible] Zeug darauf getrocknet. — Lauber[1] bezeichnet das Verfahren als nicht neu.

Zum Färben mit Indigo werden nach V. [illegible] glasirtes Gefäss 1,5 Kilogrm. gestossene Körner von [illegible] orig. Ind.) gegeben und dieselben mit Wasser mehrere [illegible] die gesammten Abkochungen vereinigt, eine Hand voll [illegible] 12 Kilogrm. Indigo von geringer und 3 Kilogrm. Indigo [illegible] Qualität, sowie 360 Liter Wasser zugegeben. Man [illegible] und lässt 24 Stunden stehen. Tags darauf rührt man [illegible] Mittags um und nach 4stündiger Ruhe wird $\frac{1}{2}$ Karren [illegible] und ein Korb ($\frac{1}{4}$ Para = etwa 18 Liter) [illegible] 5 Tage nachher ist das Bad fertig und, je nach der [illegible] wendeten Indigos, hinreichend zum Färben von [illegible] 15 Meter Länge. Man muss mehrere solche [illegible] haben, um methodisch arbeiten zu können, — [illegible] Farbkufen von 9 bis 18 — und zwar [illegible] schon gebrauchten Bädern leicht an. Vor [illegible] 2 Stunden in Wasser eingelegt und, nachdem [illegible] man sie wie angegeben im schwächsten Bade [illegible] aus, taucht sie einen Augenblick in Wasser [illegible] Nach dem Trocknen bringt man die Waare [illegible] etwas stärker ist als das erste, worauf man [illegible] der Sonne trocknet. Auf ganz dieselbe Weise [illegible] alle übrigen Bäder gezogen. Nach dem [illegible] gewaschen, getrocknet und behufs [illegible] von Eleusina coracana behandelt [illegible] Kévarou, eine Grasart von 1,2 Meter Höhe [illegible] geborenen wie Reis gegessen wird [illegible] Waare 4fach zusammengelegt [illegible] baumes mit breiten Knütteln [illegible] geschieht, um jenen Kupferglanz [illegible] kanischen Käufern so beliebt [illegible] dings in höchst primitiver Weise [illegible] Um eine Post von [illegible] nachstehende Me[illegible]

1) Dingl. [illegible]
2) Ballet [illegible]

Indigo von besserer Qualität . .	3 Kilogrm.	im Werthe von	19,51 Mark
Indigo geringerer Qualität . .	12 "	" "	2,26 "
Gelöschter Kalk	3 Liter	" "	0,26 "
Kèvarou	18 "	" "	0,26 "
Sodaasche	.	.	0,51 "

Der Arbeitslohn beträgt für den Färber 0,51 Mark, für 4 Arbeiter zusammen 1,28 Mark und für 1 Jungen 0,11 Mark.

Im Ganzen würde man für die 300 Meter Waare etwa 25 M. Auslagen haben, oder für das Stück von 15 Meter Länge 1,25 M.

Ch. Collin in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 2863) will Sulfoderivate der Anilinfarbstoffe, namentlich „Noir-bleu" mit Indigo gemischt und mit Reductionsmitteln behandelt wie die gewöhnliche Indigoküpe benutzen.

Schädliche Wirkung eines Kupfer haltigen Oeles in der Türkischroth-Färberei. Nach E. Schaal[1]) geht dem Färben der Baumwollfaser mit Alizarin ein Beizprocess voraus, indem das Garn zunächst mit Soda oder Wasserglas gereinigt, dann scharf ausgetrocknet in eine Beize aus Tournantöl, Potaschenlauge und Schafkoth gebracht wird. Das zunächst am Zaun, dann in Trockenkammern scharf ausgetrocknete Garn zeigte nun mehrfach brüchige Stellen, welche meist hellbräunlich gefärbt waren und das Garn für den Weber fast werthlos machten. Da dieser sogenannte Faulstich nur an einzelnen Stellen auftrat, Pilzbildungen aber nicht nachgewiesen werden konnten, auch ein Anbrennen des Garnes beim Trocknen ausgeschlossen war, so mussten Schlammtheile als Ursache angesehen werden. Die Asche der angefressenen Stellen enthielt Kupfer. Schaal stellte daher durch Kochen von Kupferoxyd mit Tournantöl ein klares, Kupfer haltiges Oel her und beizte damit, sowie zur Controle mit Kupfer freiem Oel je einen Strähn Garn, während die übrige Behandlung genau dieselbe blieb. Das Kupfer haltige Garn zeigte sich dann durchaus mürbe und bräunlich gefärbt, während das von Kupfer freie Garn vollkommen gesund war. Auch Kupfer haltiger Oelschlamm, auf das Garn mit Lauge aufgetragen und scharf getrocknet, zeigte ähnliche Wirkungen. Anscheinend wirkt hier das Kupfer als Sauerstoffüberträger, so dass in den heissen Trockenkammern eine langsame Verbrennung stattfindet, wenn man nicht annehmen will, dass eine theilweise Lösung der Faser eintritt. Das verwendete klare Oel enthielt kein Kupfer; wohl aber war ein grosser Messinghahn an dem eisernen Vorrathsgefäss, in welchem das Oel warm stand, von dem sauren Oel stark angefressen und zeigte reichlich Kupfer haltigen Schlamm; auch die verwendete kupferne Pumpe war inwendig völlig mit Kupfer haltigen Schlammtheilen überzogen. Als diese kupfernen Theile durch eiserne ersetzt wurden, war der genannte Schaden für immer beseitigt.

G. Stein[2]) bespricht die Anwendung des Alizarins in der Kattundruckerei und Färberei. Das Alizarin fixirt man

1) Gewerbebl. aus Württemb. 1882 S. 257.
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 311.

auf der Faser für Roth mit Tonerdemordant, für Violett mit Eisenbeize, für Braun mittels Chromoxyd; das Nitroalizarin wird als Orange mit Thonerdesalzen befestigt, während es mit Chrommordant Cachoufarben liefert. Das Alizarinblau fixirt man nur mit letzterem Mordant. Sowohl zum Färben, wie zum Druck ist es unerlässlich, dass die zu veredelnde Waare möglichst weiss gebleicht vorhanden ist. — Zum Rothdruck wird der gut gebleichte Kattun durch ein Bad aus einer Auflösung oder Emulsion von Türkischrothöl (Ricinusölsulfosäure) in destillirtem Wasser genommen, und zwar im Verhältniss von 1 : 10 : 15 : 25 oder zu 50, je nachdem der Procentgehalt des Türkischrothöles und je nachdem Vorversuche das günstigste Resultat ergeben. Der geklotzte Stoff wird auf messingenen Cylindern getrocknet und mit den Dampffarben für Roth bezieh. Rosa bedruckt. Bis vor Kurzem wurde allgemein die essigsaure bezieh. salpetersaure Thonerde als Fixationsmittel benutzt. Sie haben jedoch beide einige Uebelstände, die durch Rhodanaluminium (J. 1881. 875) beseitigt sind, doch ist aus mancherlei Gründen auch das erste Verfahren noch im Gebrauch. Zur Herstellung von Alizarinroth I wurden 750 Grm. Weizenstärke, 4700 Wasser, 750 Alizarin 20proc. gelbstich, 750 Alizarin 20proc. blaustich, 400 essigsaurer Kalk von 15° B., 1000 Essigsäure von 6° B. und 580 Traganthschleim 1/9 gekocht. Ist dies geschehen, so werden 800 Olivenöl hinzugerührt und das Ganze erkalten lassen. Vor dem Druck werden zugesetzt: 540 Grm. essigsaure Thonerde von 12° B., 360 salpetersaure Thonerde von 15° B., 13 oxalsaures Zinnoxyd und auf 10 000 Grm. gestellt. — Kalt werden zusammengesetzt:

Alizarinroth II.		
6 700	Grm.	Stärke - Traganth - Verdickung
1 200	„	Alizarin 20proc. gelbstich
400	„	Essigsaurer Kalk von 15° B.
800	„	Olivenöl
900	„	Rhodanaluminium von 19° B.
10 000	Grm.	

Alizarinrosa A.		
7 800	Grm.	Stärke - Traganth - Verdickung
430	„	Alizarin 20proc. blaustich
444	„	Wasser
156	„	Essigsaurer Kalk von 15° B.
263	„	Olivenöl
312	„	Essigsaure Thonerde von 12° B.
166	„	Oxalsaures Zinnoxyd
429	„	Essigsäure 6° B.
10 000	Grm.	

Nach dem neueren Verfahren wendet man bei letzterem statt der 3 letzten Bestandtheile 312 Grm. Rhodanaluminium von 19° B. und 595 Grm. Wasser an. Die aufgedruckten Farben werden getrocknet, jedoch nicht zu scharf, und darauf die Gewebe durch den englischen Anilinfixirapparat 1 Minute geführt. Dann werden die Stücke 1 Stunde gedämpft, sei es einzeln in eisernen Kästen mit Druck, sei es mit neueren Einrichtungen, breit im Strang. Um die rothe Farbe nun zu aviviren, schlägt man, je nach den verschiedenen Einrichtungen der Fabriken, verschiedene Verfahren ein. Man lässt di[illegible] 1 Minute durch ein

75° heisses Kreidebad (10 Grm. im Liter) gehen, wäscht und seift sie dann einzeln oder im Strang, je nach den Artikeln $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, bis zum Kochen in einem Bad oder in mehreren, indem man auf ein Stück von 120 Meter Länge und 80 Centim. Breite etwa 500 Grm. Marseillerseife rechnet. Manche Fabriken jagen die einmal geseiften Stücke durch einen Dampfchlorapparat, um ein gutes Weiss herzustellen, und seifen dann hierauf nochmals, um das Roth, das vom Chlor etwas gelitten, wieder zu beleben. Tüchtiges Auswaschen nach dem Seifen ist mit Hauptbedingung zur Erzielung eines guten Weiss. Auf anderen Fabriken wird nach dem Seifen und Chloren noch eine Avivage im geschlossenen Kessel unter Druck vorgenommen, etwa im Verhältniss von 28 Grm. Zinnsalz, 45 Grm. krystallisirter Soda und 7 Liter dünner Seifenlösung auf 200 Liter Wasser. So behandeltes Roth und Rosa zeichnet sich durch besondere Schönheit aus. Zuweilen beabsichtigt man, ausser den sich von selbst beim Druck ergebenden weissen Partien noch besondere Figuren unter Alizarinrosa-Ueberdruck, neben Alizarinroth und Rosa herzustellen. Zu diesen Reserven bedient man sich des Zinkvitrioles oder des weinsauren Chromoxydes.

Wenngleich die verschiedenen Fabriken in mancherlei Beziehung ihre einfarbigen Purpurartikel, was Mordants, Fixiren, Ausfärben und Aviviren anlangt, verschieden darstellen, so stimmt die Fabrikation dennoch im Princip überall überein. Die Unterschiede sind mehr mechanischer Art, namentlich zu Anfang der Operationen, ob eine Klotzmaschine (Hot flue) zur Verfügung steht, oder ob die Druckmaschinen benutzt werden müssen. Beim ersteren Verfahren wird die weisse Waare zuerst in verdünntem Türkischrothöl vorgerichtet, im Verhältniss von 1 : 15 : 20 oder 25, danach getrocknet und oxydirt. Dann wäscht man die Stücke in reinem Wasser, am besten breit und trocknet darauf. Die aufgerollte Waare wird nun je nach der Schwere der Gewebe, bei Kattunen einmal, bei Brillantés zweimal auf dem „Hot flue“ geklotzt und zwar mit einem 3 bis 5° B. starken Mordant, gebildet durch Doppelzersetzung von gleichen Theilen holzessigsaurem Blei und Alaun. Man trocknet nicht zu scharf und hängt die Stücke bei feuchter Wärme 28° und 33°, zum Oxydiren auf, oder führt bei 43° durch eine Oxydationskammer. Hierauf nimmt man sie breit 3 Minuten durch ein Bad aus Kuhmist und Kreide bei 63 bis 75° und wäscht sie rein. Sie sind jetzt fertig zum Ausfärben. Nach dem anderen Verfahren werden die mit dem Türkischrothöl zugerichteten Stücke auf der Druckmaschine mit zwei Klotzwalzen gepflascht. Der Mordant muss jetzt Verdickung haben und eignet sich z. B. folgendes (Klotz-Roth M.) für diesen Zweck: 320 Grm. weisse Stärke, 320 Mehl, 400 gebranntes Stärkewasser, 750 Grm. in 1 Liter, 160 Olivenöl. 2730 holzessigsaure Thonerde von 12,5° B. und 5960 Grm. Wasser werden gekocht und kalt gerührt, hinzugefügt vor dem Druck: 40 geschmolzenes Chlorzinn zu 66° B. und 70 Fuchsinlösung, 4 Grm. in 1 Liter, auf 10 000 Grm. gebracht. Nach dem Trocknen und der Oxydation führt man breit durch ein Bad von Wasserglas,

Kreide und Kuhmist, wäscht und, um die Verdickung im Gewebe ganz zu brechen, kuhmistet man die Stücke nochmals $^1/_2$ Stunde im Strang und wäscht wieder. Man schreitet hierauf zum Färben, entweder in Stücken zu 120 Meter oder im Strang längere Zeit, oder breit in einigen Minuten. Auf 120 Meter Gewebe 80 Centim. breit gebraucht man etwa 1 Kilogrm. Alizarin von 20 Proc. Die zum Färben benutzten Nebenbestandtheile sind verschieden, je nach dem Ton, welcher erzielt werden soll, ob gelbes, blaues oder rothes Roth verlangt wird. Danach schwankt auch die beim Färben einzuhaltende Temperatur von 63° bis zum Kochen. Eine grosse Rolle spielt noch das Wasser dabei, ob man es ohne Zusatz verwenden kann, oder ob es corrigirt werden muss durch Hinzufügen von Schwefelsäure, Kalk, Kreide oder essigsaurem Kalk von 15° B. Ein erprobtes Färbeverhältniss ist folgendes: 8 Th. Alizarin, 20proc., 4 Th. Türkischrothöl, 60proc. und 1 Th. pulverisirter Schmack. Man lässt in einer Stunde bis 75° steigen und $^1/_3$ Stunde auf dieser Temperatur verbleiben. Nach dem Waschen, Trocknen und einer Oelpräparation wird 1 Stunde mit Druck gedämpft, dann $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde bei 75° geseift, für 120 Meter 500 bis 750 Grm. Marseillerseife. Nach dem Trocknen werden die Stücke entweder links appretirt, oder sie erhalten als Appretur noch eine Auflösung von Oel, oder man verwendet sie für Möbelartikel mit Schwarzdruck. Die fertige Waare kommt bei den Brillantés und Köper meistens als Stücke von 40 Meter in den Handel, beim Kattun als solche von 60 Meter. Unis-Roth mit Anilinschwarz-Ueberdruck sind in der letzten Zeit sehr viel gebraucht worden und werden dargestellt, indem auf die fertig gefärbte und geseifte Waare Anilinschwarz gedruckt wird, das etwas schärfer ist wie gewöhnliches, da die fettige Waare an manchen Stellen das Anilinschwarz schlecht annimmt. Es eignet sich hierfür ein Schwarz, welches chlorsaures Anilin enthält und mittels Schwefelkupfer und vanadinsaurem Ammoniak ausgeschärft ist. Nach dem Fixiren werden die Stücke entweder nur gewaschen, oder leicht geseift.

Sollen nur gewisse F i g u r e n roth bezieh. rosa gefärbt werden, so wird die Druckfarbe direkt auf nicht ölpräparirte, gewöhnliche Waare gedruckt:

Roth F.			Rosa M. B.		
4650	Grm.	Verdickung	8200	Grm.	Verdickung
100	„	Zinnsalz	1200	„	Holzessig von 4° B.
250	„	Essigsäure von 6° B.	600	„	Holzsaure Thonerde von 14° B.
5000	„	Holzsaure Thonerde von 14° B.			
10000	Grm.		10000	Grm.	

Für Roth und Rosa empfehlen sich obige Farben; in Verbindung mit Anilinschwarz ist folgendes Roth L. vorzuziehen: 8000 Grm. holzessigsaure Thonerde von 8,5° B., 1000 weisse Stärke, 1000 gebrannte Stärke, 600 Olivenöl und 10 Fuchsin kochen und kalt auf 10000 Grm. stellen. Vor dem Druck werden zugesetzt: 100 Grm. Zinnsalz in 200 Grm. Essigsäure von 6° B. gelöst. — Will man dagegen Roth mit

Anilinschwarz-Ueberdruck darstellen, so muss ein reservirendes Mittel der Farbe zugesetzt werden, z. B. Rhodanbaryum oder Rhadanaluminium, Thonerdenatron, unterschwefligsaures Natron o. dgl. Das angewendete Anilinschwarz darf nicht zu scharf sein, da es andernfalls schlecht abgeworfen wird. Nach dem verschiedenen Drucken bezieh. Ueberdrucken wird bei feuchter Wärme oxydirt und werden die Stücke wie bei den Einfarbigrothen zweimal gekuhmistet. Bei den obigen Artikeln muss man nun des Weisses wegen ganz specielle Sorgfalt auf das Waschen verwenden und zwar bei allen Operationen.

Das Färbeverfahren ist im Allgemeinen wie beschrieben. Bei grossflächigen Mustern nimmt man mehr, bei kleineren weniger Alizarin. Es schwankt zwischen 300 und 600 Grm. Alizarin von 20 Proc. für 120 Meter Länge bei 80 Centim. Breite. Ausser dem Türkischrothöl setzt man dem Bade noch Leimlösung zu, zuweilen auch Blut, Albumin oder Tannin, um besseres Weiss zu erhalten. Dem Weiss schenkt man auch ferner seine besondere Aufmerksamkeit, da das gefärbte Roth kein Chloren verträgt, indem es dabei bedeutend an seiner Lebhaftigkeit verliert. Man wendet daher für das Weiss noch Kleienbäder an und macht zu der Grundirung vor dem Dämpfen verschiedene Zusätze, um im Dampf schon das Weiss zu reinigen, sei es durch Hinzufügen von etwas Oxalsäure, Zinnsalz o. dgl. Nach dem Aviviren und Trocknen schreitet man zum Appretiren auf der linken Seite, damit das Feuer des Rothes nicht leidet. Das Roth hält man beim Färben mehr nach Gelb hin, Artikel mit Rosa werden blauer gefärbt. Will man blaues Rosa neben gefärbtem geblichem Roth haben, so klotzt man über das gefärbte Roth ein Dampfrosa auf der Druckmaschine. Es eignet sich dazu folgendes: Klotzrosa 9: 450 Grm. Alizarin 20proc. blaustich, 450 essigsaure Thonerde von 9° B., 225 essigsaurer Kalk von 8° B., 8625 Verdickung und 250 Grm. oxalsaures Zinnoxyd auf 10 000 Grm. Nach dem Dämpfen führt man durch ein Kreidebad bei 75°, wäscht und seift dann nach Bedürfniss. — Neuerdings ist noch ein schöner Artikel aufgekommen, der viel Anklang gefunden hat; derselbe enthält gefärbtes Alizarinroth, Dampfalizarinrosa und Anilinschwarz; das Muster ist jedoch nur zweifarbig gravirt (nämlich nur die Rosa- und Schwarzwalzen). Die ganzen Stücke werden mordancirt und hierauf mit Beize und Anilinschwarz bedruckt. Man oxydirt und kuhmistet, wobei der Mordant an den Stellen abfällt, wo ihn die Beize getroffen, und es erscheint dort Weiss. Man färbt aus, mit etwa 700 Grm. 20procentigem Alizarin für 120 Meter lang, 80 Centim. breit, wäscht und trocknet. Man hat jetzt Stücke, die auf beiden Seiten roth, mit Schwarz überdruckt sind und weisse Figuren haben. Nachdem mit Türkischrothöl zugerichtet ist, klotzt man ein Dampfrosa über das Ganze und dämpft. Auf den vorher weissen Figuren befestigt sich das Rosa; vom Roth und Anilinschwarz wäscht und seift sich nachher das nicht dahin gehörige Rosa genügend ab.

Wie Alizarin mit essigsaurer Thonerde Roth liefert, so gibt es mit

essigsaurem Eisen Violett bezieh. Lila. Man verwendet als Mordant je nach dem verlangten Farbenton das käufliche holzessigsaure Eisen von 14° B. oder das Produkt der Doppelzersetzung aus Eisenvitriol und essigsaurem oder holzessigsaurem Blei, oder die Lösung von gefälltem Eisenoxyduloxydhydrat in Essigsäure von 7,5 B.

Wenn man schon beim Dampfalizarinroth aufpassen muss, dass die Druckfarben nicht zu alt werden, so ist dies doppelt nöthig beim Dampfalizarinviolett. Hiervon darf möglichst nicht mehr Farbe vorräthig gemacht werden, wie gleich verdruckt werden kann, da Violettfarben sehr rasch heller werden. Auch muss grosse Aufmerksamkeit dem Seifen und Chloren zugewendet werden, da diese Operationen leicht das Violett zu stark angreifen. Alizarinviolett B.: 1200 Grm Alizarin 20pro. blaustich, 1200 Wasser, 800 Essigsäure von 6° B., 600 essigsaurer Kalk von 15° B., 1000 holzessigsaures Eisen von 11° B. und 5600 Verdickung auf 10 000 Grm. Es wird dieses Violett je nach dem gewünschten Ton rein gedruckt oder im Verhältniss von 1 Th. Farbe zu 1 Th., 2 oder 3 Th. Verdickung, aus Weizenstärke mit Spur gebrannter Stärke und Wasser bestehend. Violette obiger Art, die nicht sehr lebhaft sind, druckt man gewöhnlich mit Anilinschwarz. Will man schöne feurige Violette drucken, so fügt man zur Druckfarbe 10 bis 50 Grm. Methylviolett auf 10 Kilogrm. zu (auch etwas Glycerinarsenik), je nach dem zu erzeugenden Ton und je nachdem der Stoff später beim Waschen bezieh. Seifen schwächer oder stärker angefasst werden muss. Alizarinviolett wird am schönsten auf nicht ölpräparirter Waare. Nach dem Druck dämpft man 1 Stunde, führt durch ein Kreidebad bei 75° 1 Minute, wäscht, seift, wäscht wieder und chlort schwach.

Die Violett-Artikel, welche durch Färben erzeugt werden, haben immer ein lebhafteres Ansehen, wie die durch Druck hergestellten. Meistens befindet sich neben diesem Lila noch Schwarz; letzteres ist dann entweder Anilinschwarz, oder ein Schwarz aus Blauholz und holzsaurem Eisen. Für die Braunfärberei der Kattune spielt das Alizarin heute noch nicht eine so grosse Rolle wie für die von Roth und Lila, weil man mit Hölzern billiger zurecht kommt wie mit Alizarin.

Ueber die Fortschritte in der Bleicherei, Färberei und Zeugdruckerei, mit besonderer Rücksicht auf Frankreich, macht Heinr. Schmid[1]) (in Rouen) folgende Mittheilungen:

Die Compagnie industrielle des procédés Raoul Pictet[2]) schlägt vor, beim Bleichen von Seide, Wolle, Stroh u. s. w. an Stelle der gewöhnlich angewandten gasförmigen Schwefligsäure das flüssige reine Anhydrid SO_2 zu verwerthen. Der gewöhnlichen Schwefelungsmethode hängen verschiedene Uebelstände an: Bei der Verbrennung des Schwefels bildet sich neben SO_2 auch SO_3 in geringer Menge. Die Verbrennung bleibt nicht auf den Schwefel-Herd beschränkt,

1) Vom Verf. gef. eingesandt (S. 977 bis 1003). Besten Dank! F.
2) Monit de la Teint. 1882 S. 284.

sondern setzt sich nach und nach in die äussere Luft fort. Die Verbrennungswärme des Schwefels bewirkt eine theilweise Sublimation des letztern; die Schwefeldämpfe vertheilen sich in der Kammer und verbrennen ihrerseits zum Theil in beträchtlicher Entfernung vom Rost. Durch Erschöpfung des Sauerstoffgehaltes wird endlich die Verbrennung je länger, je unvollständiger. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid condensirt sich auf der zu bleichenden benetzten Waare und kann sie schwer schädigen. Die in der Kammer vor sich gehende Verbrennung des Schwefels bewirkt theilweise Zerstörung der Faserstoffe und erzeugt bisweilen grosse schwarze, verkohlte Flecken. In Folge der unvollständigen Verbrennung setzt sich auf den Fasern Schwefel ab. Die Quantität der Schwefligsäure ist beschränkt; sie beträgt bei vollständiger Verbrennung nur $^1/_5$ des Gesammtinhaltes der Schwefelkammer. In Folge dessen ist man gezwungen, die zu bleichende Waare längere Zeit in der Kammer zu lassen und die Operation mehrere Male zu wiederholen, um eine vollständige Bleichung zu erzielen. Die nach Pictet's patentirtem Verfahren verflüssigte Schwefligsäure ermöglicht eine von diesen Uebelständen freie Bleicherei. Man bringt in einen Kasten eine bestimmte Menge flüssiger Schwefligsäure, 500 bis 1000 Grm. auf 1 Kubikmeter. Das mit SO_2 gefüllte Gefäss wird an der Decke der Kammer angebracht. Die aus der flüchtigen Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe sinken abwärts und durchdringen vollständig und unaufhörlich die aufgehängte Waare. Das Gas löst sich in der der letztern anhängenden Feuchtigkeit und die bleichende Reaction vollzieht sich ungleich kräftiger, schneller und nachhaltiger wie beim gewöhnlichen Schwefelverbrennungsprocess. Ein zweites Verfahren besteht darin, vor der Anwendung Bäder von bekanntem Gehalt herzustellen. Zu diesem Behufe bedient man sich einer konischen Birne, welche durch eine gebogene Röhre mit dem Schwefligsäurebehälter in Verbindung steht und andernseits in eine mit Wasser gefüllte Kufe ausmündet. Im Grunde der Birne, über der Mündung, befindet sich ein engmaschiges Drahtnetz. Die Schwefligsäure durchdringt letzteres in zahllosen kleinen Kügelchen und es findet vollständige Absorption statt. Die so erhaltenen Bäder werden direkt zum Bleichen verwendet (vgl. S. 967).

Nach dem von L. Naudin und J. Schneider in Frankreich patentirten „neuen Bleichverfahren für pflanzliche und thierische Stoffe“ werden die letztern in Berührung mit Sauerstoff abgebenden Substanzen (Hypochloriten) oder mit Salzsäure, Chlorüren, Bromüren, Jodüren der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen (vgl. S. 967).

Fast zur gleichen Zeit sind drei neue blaue Farbstoffe auf dem Markte erschienen: das Propiolsäureblau, das Alizarinblau S und das Indophenol. Dem ersten ist es versagt, an einer allgemeinen Concurrenz mit den beiden anderen theilzunehmen, indem es das Dämpfen nicht erträgt und demzufolge als Associationsfarbe in mehrfärbigen Dampfgenres nicht figuriren kann. Seine Anwendung

bleibt auf den Weissbodenartikel (fond blanc) beschränkt, sei es für einfarbiges Blau, sei es für die Combination von Blau mit Anilinschwarz; doch auch hierin haben die seinem Fixirungsverfahren anhängenden Uebelstände (Unhaltbarkeit der Farbe und widerwärtiger Geruch) seiner Verbreitung Eintrag gethan. In Frankreich ist die Propiolsäure bis jetzt gar nicht zur Geltung gelangt, während sie in Deutschland und England mässig gebraucht wurde. Das *Solidblau* (Aufdruck von präcipitirtem Indigweiss), zu dessen Ersatz sie durch Einfachheit der Anwendung am meisten einlud, ist zur Stunde von ihr noch nicht aus dem Felde geschlagen worden. Eine bessere Zukunft wartet ihr vom Augenblick an, wo die bewussten Schwierigkeiten ihrer praktischen Handhabung verschwinden; Sinken des Preises würde hierzu das seinige beitragen. — Mehr Erfolg hatte das Alizarinblau S (S. 579); ein Farbstoff von grosser Reinheit und bekanntem Gehalt, der Solidität mit Regelmässigkeit und Bequemlichkeit in der Anwendung verbindet. Die Zeitdauer des Dämpfens ist ohne Einfluss, was bei den beiden anderen Blau nicht der Fall; der Association zu allen möglichen anderen Farben steht also nichts im Wege. Der hohe Preis des Alizarinblau S thut der Verallgemeinerung seiner Verwendung bedeutenden Eintrag. Trotzdem verdient es in der Fabrikation der Weissbodenartikel gegenüber dem Indophenol entschieden den Vorrang. Bezüglich Widerstandsfähigkeit gegen Seife und Licht rivalisirt zwar das Indophenol mit dem Blau S, zudem ist es bedeutend billiger, aber erstens kommt für jene Artikel der Preis weniger in Betracht, dann ist die Fixation des Indophenols zeitraubender und schwieriger, indem zur Erzielung der grössten Tonhöhe gechromt werden muss und endlich leidet Indophenol an einer Empfindlichkeit gegenüber Säure und Chlor, wie man sie beim Alizarinblau nicht beobachtet (Indophenol wird schon durch 40procentige Essigsäure entfärbt). In der Herstellung der Hemden- und ähnlicher Artikel leistet heute das Blau S wesentliche Dienste und ist im Begriff, dem Ultramarinblau eine empfindliche Concurrenz zu bereiten. Mit Recht greift heutzutage das Bestreben immer mehr Platz, die *Albuminfarben überhaupt* zu verdrängen und durch chemisch fixirte Farben zu ersetzen. Ein Hauptgrund hierfür, der hohe Preis des Eieralbumins, scheint zwar einigermaassen abgeschwächt worden zu sein durch Einführung des billigen *entfärbten Bluteiweisses*, doch bleiben immerhin die chemisch aufgetragenen Farben an Solidität beim Reiben u. dgl. den Albuminfarben überlegen. Die werthvollen Eigenschaften des Indophenols, namentlich seine bedeutende Licht- und seine grosse Seifenbeständigkeit, machen diesen Farbstoff würdig einer Anwendung für viele andere Artikel, z. B. für Dunkelblauböden in Möbel und Robe. Zu deren Herstellung ist Alizarinblau in den meisten Fällen zu theuer. Complicirte Genres, welche man die Gewohnheit hat zu *chromen*, eignen sich für die Verwendung des Indophenols am besten, während da, wo die associirten Farben mit dem chromempfindlichen Tannin fixirt sind, eventuell vom Chrom Abstand genommen w[illegible]ste. Die Nuancen des Indophenols ähneln

sehr denjenigen des Indigo. Methylen- und Aethylenblau concurriren übrigens zur Herstellung blauer Böden mit Indophenol und Blau S, namentlich da, wo man lebhaftere Töne wünscht. Das Alizarinblau findet eine Hauptanwendung für Darstellung gewisser Mischfarben, namentlich schöner solider Grau. Die hierzu neben ihm nöthigen Farbstoffe, wie Alizarin, Kreuzbeeren u. dgl. fixiren sich durch die gleiche Beize (essigs. Chrom. S.).

Die Anwendung von Bayer's künstlichem Indigo wird von H. Schmid[1]) besprochen (vgl. J. 1881. 879). So geistreich die Wahl des Natriumxanthogenats vom chemischen Standpunkte aus ist, so unglücklich ist sie in gewissen anderen Beziehungen. Das Xanthogenat gestattet die Desoxydation der Nitrophenylpropiolsäure ohne Beihülfe einer hohen Temperatur oder von Dampf, ja letzterer ist sogar schädlich. Die gewöhnlichen Reductionsmittel, welche seine Mitwirkung nöthig haben (Glycose), liefern schlechte Resultate; es bilden sich Orthonitrophenylacetylen oder Isatin neben Indigotin. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die hauptsächlichsten Zersetzungsprodukte des Natriumxanthogenats, neben Kohlensäure, Alkohol und Schwefelwasserstoff sind und dass also die Nitrophenylpropiolsäure dem Einfluss jener schwachen Reductionswirkung unterliegt, welche man in der synthetischen Chemie so oft ausführt, indem man aromatische Nitroverbindungen in alkoholischer oder alkoholisch-ammoniakalischer Lösung einem Schwefelwasserstoffstrom aussetzt, hat Schmid unter ähnlich wirkenden Stoffen den Schwefelharnstoff an Stelle des Xanthogenats versucht. Derselbe zersetzt sich unter dem Einfluss von Alkali in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff und reducirt hierbei ebenfalls die Propiolsäure. Da es hierzu viel höherer Temperatur bedarf, so wäre die Farbe haltbarer. Uebelriechende, mercaptanähnliche Produkte können sich hierbei nicht entwickeln. Der hohe Preis des Sulfoharnstoffs lässt jedoch eine praktische Verwerthung nicht zu, und das xanthogensaure Natron ist bis jetzt allen anderen Stoffen, sowohl in Bezug auf Wohlfeilheit, als auf schöne Reaction vorzuziehen. — Leider ist die Wirkung des Natriumxanthogenats nur zu sehr zuverlässig und verhindert daher vollkommen die Aufbewahrung der Druckfarbe. Schon nach einigen Stunden, namentlich im Sommer, bemerkt man eine Veränderung der Farbe; eine den Morgen nach ihrer Herstellung gedruckte Farbe ist um mehr als $^1/_3$ geschwächt. Man ist also gezwungen, die Farbe kurz vor dem Gebrauch und gerade so viel herzustellen, als man verdrucken will. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, kann man das Gewebe mit Xanthat klotzen, wobei für 1 Liter Bad, je nach dem Blau, 100 bis 300 Grm. nothwendig sind.

Das mit Hülfe der Propiolsäure erhaltene Blau ist lebhafter als das durch Färben mit natürlichem Indigo hervorgebrachte und widersteht sogar stärkeren Reibungen und Seifen als das durch Färben er-

1) Bullet. de Rouen 1881 S. 325.

haltene Indigblau, welches sich besonders bei dunklen Tönen häufig zum Theil nur mechanisch an der Oberfläche befindet und leicht abfällt. Das Propiolblau lässt sich leicht mit Anilinschwarz, Cachou, überhaupt mit allen in Folge von Oxydation entstehenden Farben combiniren. Eine Association zu Dampffarben ist schwer zulässig; jedenfalls muss man zuerst das Blau sich vollständig entwickeln lassen und darf nicht unter Druck dämpfen. Doch selbst in diesem Falle verliert das Blau an Lebhaftigkeit. Wegen seiner reducirenden Wirkung lässt sich das Natriumxanthogenat auch als Reserve unter Anilinschwarz anwenden. Eine Farbe bestehend aus: 60 Senegalgummi, 20 Pfeifenerde, 10 Natriumxanthogenat und 10 Wasser reservirt auch das stärkste Anilinschwarz. Die im Schwarz enthaltene Säure setzt die Xanthogensäure in Freiheit, die sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff umsetzt und so zwei stark reducirende Stoffe hervorbringt. Schmid verwendet diese Reaction, um das neue Propiolblau unter Anilinschwarz zu reserviren. Das Blau allein reservirt schon Schwarz, nur verliert es hierdurch die Fähigkeit, sich auf die ursprüngliche Tonhöhe zu entwickeln. Druckt man über die gewöhnliche Propiolfarbe Anilinschwarz, so erhält man an den Berührungsstellen der beiden Farben ein helles Blau, während das übrige, das Schwarz nicht berührende Blau die gewöhnliche dunkle Nuance annimmt. Durch Vermehrung des Xanthogenatgehalts im Propiolsäureblau entwickelt sich letzteres vollständig unter dem reservirten Schwarz, was hübsche Combinationen gestattet. Grössere Mengen von xanthogensaurem Salz, dem Blau einverleibt, beschleunigen seine Entwickelung beträchtlich; auf das Endresultat sind sie ohne Einfluss, nur vermindert sich die Haltbarkeit der Druckfarbe im selben Verhältniss, wie man das xanthogensaure Natron darin vermehrt.

Die Eigenschaft des Natriumxanthogenats, Kupfersalze unter Bildung von xanthogensaurem Kupferoxydul gelb zu fällen, gestattet die Herstellung eines gemischten Grün. Fügt man nämlich zum Propiolblau einen mehr oder weniger grossen Ueberschuss von xanthogensaurem Natron und führt nach vollständiger Entwickelung das Blau durch Kupferlösung (mit oder ohne Zusatz von $NaHSO_3$), so erhält man mehr oder weniger ins Blaue spielendes Grün. Das xanthogensaure Kupferoxydul-Gelb widersteht Säuren und verdünnten Alkalien und ist solid an Luft und Licht. Die auf beschriebene Weise dargestellten Grün ertragen starkes Seifen; das Gelb ist leicht orangefarben und lebhaft. Das xanthogensaure Kupferoxydul könnte nach Schmid an Stelle der white paste [Kupferrhodanür] im Anilinschwarz verwendet werden.

In jüngster Zeit hat die Badische Anilin- u. Sodafabrik eine Vorschrift für Propiolblau mitgetheilt, welche die Aufbewahrung der Druckfarbe während mehrerer Tage ermöglicht: 1125 Grm. Propiolsäure 25proc., 110 Grm. Borax, 150 Grm. Natriumacetat, 250 Kubikcentim. Calciumacetat 18° B., 500 Grm. Brechweinstein, 30 Grm. Terbentinessenz, 1,5 Liter St[illegible]r, 1/2 bis 3/4 Liter Traganthschleim, 80 Grm. im Liter, 5[illegible]thogensaures Natron und 50

bis 125 Kubikcentim. Essigsäure 7° B. Je geringer die Essigsäuremeng desto leichter entwickelt sich die Farbe, aber desto weniger haltbar i sie. Die Temperatur in der Hänge ist 35 bis 40°; wenig Dampf un Abwesenheit von essigsauren Dämpfen sind erforderlich. —

Alizarinblau S ist das alte Alizarinblau, in leicht löslich Form gebracht, durch Bildung einer Doppelverbindung mit Natriu bisulfit. H. Schmid[1]) gibt hierüber einige geschichtliche Notize H. Köchlin erkannte zuerst den praktischen Werth der doppel schwefligsauren Alkalien für die Fixirung gewisser Phtaleïne un seither ist das $NaHSO_3$ in den Cöruleinfarben ein nie fehlender Bestand theil geworden. Man schrieb letzterm anfänglich eine lediglich redu cirende Rolle zu; Prud'homme erst erkannte, dass das $NaHSO_3$ mi dem Cörulein eine leicht lösliche krystallisirbare Doppelverbindun eingeht in analoger Weise wie das Corallin oder die Aldehyde un Ketone. Das Verdienst der praktischen Verwendung dieses Facto in der Farbenfabrikation gehört H. Brunk (S. 579). — Nach Mat tauch[2]) wird das Alizarinblau S in der S. 580 angegebenen Weise an gewandt. Durch kochendes Seifen wird es lebhafter, indem es eine grünlichen[3]) Ton annimmt; auf ölpräparirtem Gewebe ist es ein wenig lebhafter wie auf nicht präparirtem. Druckt man das Blau nebe Thonerde-Beizen, so kann man nach dem Dämpfen durch Färben nebe dem Blau andere Farben hervorbringen, z. B. Alizarinroth. Für glat gefärbte Waare klotzt man mit einer leicht verdickten Farbe, trockne und dämpft. Als Reserve unter Alizarinblau S ist Zinkweiss vorge schlagen worden. — Leider lässt sich die Fixation des gewöhnliche Alizarins nicht in derselben Weise (mit $NaHSO_3$) erleichtern; wede Alizarin, noch die Purpurine verbinden sich mit Natriumbisulfit; beim Alizarinblau hängt diese Eigenschaft mit seiner Chinolinnatur zusamme und ist kein Erbtheil der Anthrachinonfamilie.

Der besondere chemische Charakter des Alizarinblau S macht bei seiner Anwendung einige Sorgfalt nöthig. Erstlich besitzt es schon an und für sich ein gewisses Dissociationsbestreben, dem bei stark ver dünnten Farben Rechnung zu tragen ist durch Zusatz von Bisulfit. Letzteres, in nicht übertriebenem Maasse angewandt, ist auch zweck mässig, um abdunstendes oder oxydirtes SO_2 zu ersetzen. Die Lösung des Blau soll in kalten oder höchstens 30° warmem reinem Wasser vor genommen, die Farben in geschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Die Berührung mit Eisen ist zu vermeiden, weshalb nach Lauber[4]) auch zum Druck am besten Compositions-Rackeln verwendet werden.

1) Bullet. de Rouen 1882 S. 75.
2) Bullet. de Rouen 1882 S. 73.
3) Nach einer jüngst veröffentlichten Vorschrift der Bad. Anilin- und Sodafabrik gibt schwefligsaures Zink, an Stelle von Chrommordant angewendet, grünlichere Blau, die namentlich für hellere Schattirungen bez. Reinheit und Lebhaftigkeit zu empfehlen wären.
4) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 92.

Das zur Befestigung des Alizarinblaus nöthige Chromoxyd kann nach Blondel[1]) in Form von doppelt chromsaurem Kali in die Farbe eingeführt werden, indem die im Farbstoff enthaltene Schwefligsäure die Reduction der Chromsäure zu beizendem Chromoxyd bewerkstelligt. Blondel hat seine Versuche auf das Färben beschränkt. Anstatt also die Faser mit einer Mischung von Blau S und Chromacetat zu imprägniren, ersetzt er letzteres durch Kaliumbichromat in Gegenwart von etwas Essigsäure. 6 Grm. $K_2Cr_2O_7$ sollen zur Fixation von 120 Grm. Blau S vollständig genügen, wobei in Gegenwart von 100 Grm. Essigsäure die Farbe beliebig verdünnt werden kann, ohne der Fixation Eintrag zu thun. 1 Grm. reines Alizarinblau braucht demnach 0,125 Grm. $K_2Cr_2O_7$. Beim Dämpfen geht dann folgender Process vor sich: Das im Blau S enthaltene $NaHSO_3$, welches bei Anwendung der geringen Menge von $K_2Cr_2O_7$ in leichtem Ueberschuss bleibt, wird durch die Essigsäure unter Austreibung der reducirenden Säure und Bildung von Natriumacetat zersetzt, andernseits wird die in Freiheit gesetzte SO_2 durch CrO_3 zu SO_3 oxydirt, K_2SO_4 gebildet und das als Reductionsprodukt entstehende Cr_2O_3 auf der Faser niedergeschlagen; überschüssige SO_2 und Essigsäure entweichen. Blondel schlägt vor, diese Art der Chromfixirung nicht nur für Blau, sondern auch für Mischfarben von Blau S mit andern Farbstoffen (Alizarin, Blauholzextract) in dem Falle anzuwenden, wo man die Entwickelung von Schwefligsäure beim Dämpfen zu fürchten hat. Man fügt dann zu dem für das Blau nöthigen Bichromat das für die beigesellten Farbstoffe erforderliche Chromacetat, oder die dem letztern äquivalente Menge von Kaliumbichromat, welche man bei der Anwendung durch $NaHSO_3$ reducirt. Am besten hält man sich nach Blondel zu diesem Behufe eine Kaliumbichromatlösung von bekanntem Gehalt, deren Reduction (bis zur Grünfärbung) man vor dem Gebrauch mittels Natriumbisulfit bewirkt. (Die gewöhnlich angewandten essigsauren oder salpeteressigsauren Chrombeizen wären also nach diesem letztern Vorschlag durch ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und $NaHSO_3$ zu ersetzen; nun bildet sich hierbei unter Anwendung von genügendem Bisulfit schwefligsaures Chromoxyd, welches allerdings bez. Zersetzbarkeit beim Dämpfen wohl als Beize fungiren kann; ob aber seine Anwendung an Stelle des stabilen Chromacetats zu empfehlen ist, ist eine andere Frage, denn durch Oxydation wird es erstlich auf die Dauer Anlass zur Bildung von weniger günstig wirkendem Chromalaun geben und zweitens ist die Essigsäure-Ausdünstung beim Dämpfen angenehmer wie die der Schwefligsäure. S.)

Balanche[2]) hat das von Blondel vorgeschlagene Verfahren auf den Druck anwenden wollen. Anstatt also in die Alizarinblaufarbe Chromacetat als Beize einzuführen, substituirt er demselben doppelt chromsaures Kali; die Menge, welche die besten Resultate liefert, wurde durch eine quantitative Druck-Versuchsreihe bestimmt; sie entspricht

1) Bullet. de Rouen [illegible] 76.
2) Bullet. de Rouen [illegible] 43.

nach Balanche 0,14 Grm. metallischem Chrom auf 9 Grm. Alizarinblau. Das auf diese Weise erzeugte Blau war weniger lebhaft und intensiv als das mittels Chromacetat erhaltene. Balanche hilft diesem Uebelstand, den er naturgemäss der vorzeitigen Fällung eines Theils des Farbstoffs durch das Bichromat zuschreibt, ab, durch Einführung einer gewissen Menge Natriumbisulfits in die Farbe und erhält hierbei alsdann selbst schönere Blau, als mit den gewöhnlichen auf der Anwendung von Chromacetat basirten Farben. Der Vortheil, sich des Bichromats zur Fixation des Blau S zu bedienen, liegt darin, dass man sich keinen Mordant zu bereiten braucht, dass es eine ganz bestimmte chemische Zusammensetzung hat und dass das erhaltene Blau lebhafter und intensiver ist. (Die wirksame Beize, welche man hierbei, in Gegenwart von genügendem Bisulfit, in der Farbe erzeugt, ist schwefligsaures Chromoxyd, welches den beim Blondel'schen Verfahren gerügten Uebelständen unterworfen ist. S.)

Albert Scheurer[1]) hat ebenfalls versucht, Chromoxydbeize, gleichsam in nascirendem Zustand, in Form von chromsaurem Alkali und reducirendem Mittel in die Farben einzuführen. Als letzteres wendet er Natriumhyposulfit an. Fügt man zu einer Mischung von 50 Th. einfach chromsaurem Kali, 95 Th. unterschwefligsaurem Natron und 755 Th. Verdickungsmittel die zu befestigenden Farbstoffe z. B. Alizarin, Alizarinblau, Kreuzbeerenextract, so findet beim Dämpfen dieser Farbe vollständige Fixation statt.

Indophenol (vgl. J. 1881. 878). Hierüber berichten H. Koechlin[2]) und A. Pabst[3]). Das Indophenol, heute fabriksmässig dargestellt von Durand u. Huguenin in Basel und Lyon und von L. Casella in Frankfurt, ist das Oxydations-Produkt eines Gemenges von salzsaurem Amidodimethylanilin (aus Nitrosodimethylanilin und Zinkstaub) und α-Naphtolnatrium (vgl. S. 551). Es bildet ein dunkelblaues, schwach metallisch glänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, sich blau lösend in Alkohol und Eisessig, und roth in concentrirter Schwefelsäure, wobei es zersetzt wird. Die Alkalien sind ohne Einwirkung auf das mit α-Naphtol bereitete Indophenol, während sie das aus β-Naphtol herstammende zersetzen. Umgekehrt zerstören Mineralsäuren das α-Indophenol und wirken nicht ein auf β. Das mit gewöhnlichem Phenol dargestellte Blau ist viel lebhafter wie Indophenol; es löst sich blau in Schwefelsäure; mit Resorcin hat Ch. Mayer ein violettes Indophenol erhalten, von grosser Solidität, aber ohne Lebhaftigkeit und wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht leicht zu fixiren. — Das Indophenol wird leicht durch Schwefelmetalle, $SnCl_2$ u. dgl. reducirt; das Reductionsprodukt ist in Säuren und Alkalien löslich; die alkalische Lösung, eine eigentliche „Küpe", färbt die Wolle sehr leicht und zeigt der Farbstoff

1) Comité de Chimie de Mulhouse 13. Avril 1882.
2) Bullet. de Rouen Déc. 1882.
3) Bullet. de la Soc. chim. de Paris 38 S. 160.

unter diesen Verhältnissen eine sehr grosse Verwandtschaft zur thierischen Faser überhaupt.

Das Indophenol wird vor dem Druck reducirt, am besten eignet sich hierzu essigsaures Zinnoxydul, erhalten durch Auflösen des aus Zinnsalz gefällten Zinnoxydulhydrats in Essigsäure [1]. H. Koechlin gibt als Zusammensetzung der Farbe: 1000 Grm. Indophenol, 5 Liter Essigsäure 6° B., 5 Liter Stannoacetat 20° B., 4 Kilogrm. Gummi. Man erwärmt das Indophenol gelinde (70°) mit dem Zinnacetat und der Essigsäure bis zu völliger Reduction (Gelbfärbung) und verdickt die erkaltete Lösung mit pulverigem Gummi. Die bedruckten Stücke werden 24 Stunden in einem 40° warmen Raum verhängt, dann 2 Minuten gedämpft (im englischen Anilinschwarzfixirungsapparat), gechromt mit 10 Grm. Bichromat auf 1 Liter bei 50°, gewaschen und geseift. Unterdrückt man die Operation des Dämpfens und Chromens, so erhält man (bei genügend langem Hängen) ein weniger intensives Blau. Für Dunkelblauböden mehrfarbiger Muster wendet man folgende Farbe an: 800 bis 1000 Grm. Indophenol, 5 Liter Essigsäure 6° B., 5 Liter Zinnoxydulacetat 20° B., 750 Grm. Stärke, 750 Grm. gebrannte Stärke. Nach dem Kochen und Erkalten fügt man hierzu 0,25 salpetersalzsaures Zinn (nitromuriate d'étain) 55° B. [2], 0,25 Liter Ammoniak, 1 Liter Zinnoxydpaste, 0,5 Liter holzessigsaures Eisen von 10° B. Nach 12stündigem Verhängen dämpft man, je nach den associirten Farben, 2 bis 3 Stunden, passirt 2 Minuten in der Chromküpe, wäscht und seift.

Zum Färben der Wolle, Seide und der türkischrothölgebeizten Baumwolle, bereitet man folgende Mischung: 10 Liter Essigsäure, 10 Liter Zinnacetat, 2000 Grm. Indophenol, 5 Liter essigsaurer Kalk 18° B. und 1 Liter holzessigsaures Eisen 10° B. Man erwärmt behufs Reduction und giesst in 500 Liter Wasser. Man behandelt in dieser Flotte die Stücke während 2 Stunden bei 60°, wäscht und oxydirt mit Bichromat. Die leicht gechlorte Wolle färbt sich leichter und gibt ein dunkleres Blau, welches dem kochenden Seifen viel besser widersteht. Nach Rosenstiehl's Vorschlag kann die Wolle auch im alkalischen Bade gefärbt werden; man taucht sie bei 50° 2 Minuten in 1 Liter Wasser, 200 Grm. Sodakrystalle, 25 Grm. Indophenol, 25 Grm. Traubenzucker; dann setzt man während einigen Minuten der Luft aus und entwickelt das Blau vollständig durch Chromen.

Nach Otto N. Witt [3] wird Indophenol mit einer Lösung von Zinnsalz in Salzsäure behandelt, vollständig in ein graues Pulver übergeführt, die Zinnverbindung des Leukoindophenols. Es findet sich im Handel als grauweisse Paste unter dem Namen „Indophenolweiss". Diese

1) Nach Prochoroff geht hierbei die Lösung viel leichter von statten in Gegenwart einer gewissen Menge von Ammonacetat in Folge der Bildung eines Doppelsalzes von Zinnoxydulacetat und Ammonacetat.

2) 1 Kilogrm. Zinnsalz nach und nach versetzt mit 1 Liter Salpetersäure 36° B.

3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1882 S. 255; Textile Colorist 1882 S. 168.

Leukoverbindung löst sich in 40 Th. Wasser und ist dem oxydirenden Einfluss der Luft gegenüber unempfindlich, so lange sie sauer gehalten wird; die geringsten Säuremengen genügen hierzu. Sobald sie hingegen alkalisch wird, absorbirt sie begierig den atmosphärischen Sauerstoff und regenerirt Indophenolblau. Das Indophenolweiss in alkalischer Lösung besitzt eine derartige Affinität zum Sauerstoff, dass es aus Natriumnitrit Ammoniak reducirt. Natriumnitrit könnte daher als oxydirendes Mittel benutzt werden, doch wird praktisch Kaliumbichromat vorgezogen. Das käufliche Indophenolweiss braucht zum Druck nur verdickt zu werden; zur Färbung von Wolle und Seide dient es direkt, indem letztere aus der essigsauren Lösung den Farbstoff anziehen. Nachher chromirt man.

H. Koechlin[1]) berichtet über das von ihm entdeckte Solidviolett. Lässt man, am besten in alkoholischer Lösung, salzsaures Nitrosodimethylanilin auf Gerbsäuren oder auf Gallussäure einwirken, so erhält man je nach der angewandten aromatischen Oxysäure violette Farbstoffe von mehr oder weniger blauem Stich. Die Moringerbsäure gibt ein die Thonerdebeizen grün färbendes Produkt (vgl. S. 552). Die von Koechlin „Gallocyanine“ genannten Farbstoffe werden von Durand u. Huguenin unter dem Namen „Violet solide“ in den Handel gebracht. Sie bilden kleine, grüne, metallisch glänzende Krystalle, wenig löslich in Wasser, blau löslich in Schwefelsäure. Die Lösung färbt Seide und Wolle marineblau. Als Dampffarbe wird der Farbstoff mittels essigsaurem Chroms fixirt. Will man ihn färben, so druckt man folgende Beize: 200 Grm. Kaliumbichromat, 1000 Grm. Wasser, 150 Kubikcentim. Ammoniak, 125 Kubikcentim. Magnesiumacetat 30° B., 200 Grm. Natriumhyposulfit, 1 Liter Traganthschleim. Man dämpft 2 Stunden (es fixirt sich hierbei auf der Faser durch Reduction des beim Dämpfen sauer werdenden Chromats durch das Hyposulfit Chromoxyd, welches mit der Magnesia als kräftig wirkende und solide Doppelbeize verbunden bleibt. S.), wäscht und färbt mit Solidviolett, 1,5 Kilogrm. auf 100 Meter. Dämpft man noch nach dem Färben, so erhält man dunkleres Violett. Die Farben widerstehen sehr gut Säuren, Alkalien und kochender Seife. Fügt man zur Violettfarbe Kreuzbeerenextract, so erhält man sehr dunkle Olives. — Die Gallocyanine färben die Eisenbeizen schwarz, die Thonerdebeizen violett; die Farben widerstehen Seife nicht, mit Ausnahme derjenigen, welche mit dem Catechin-Gallocyanin erzeugt wurde.

Die von Otto N. Witt[2]) erfundenen, wegen ihrer wenig decidirten Töne als „Neutralfarben“ bezeichneten Farbstoffe werden von L. Casella unter dem Namen „Neutralviolett“ und „Neutralroth“ in den Handel gebracht. Das erstere entsteht bei der Einwirkung des Nitrosodimethylanilins auf Metaphenylendiamin, und das Neutralroth unter gleichen

1) Bullet. de Rouen Déc. 1882; vgl. auch A. Pabst, Bullet. de la Soc. chim. de Paris 38 S. 162.

2) Textile Colorist 1882 S. 169.

Umständen aus Toluylendiamin (S. 551). Wie vorauszusehen, ähneln die Neutralfarben in ihren Eigenschaften den Safraninen. Zum Färben wird die Baumwolle mit Tannin gebeizt und durch Brechweinstein gezogen. Im Druck ist die Behandlung dieselbe wie für Methylenblau. Die erhaltenen Nuancen sind zwar nicht brillant, aber ausserordentlich solid gegenüber Luft und Licht, weniger gegenüber Seife. Durch Mischen mit andern Farben lassen sich brauchbare „Modefarben" herstellen.

Nach Prud'homme [1]) wird das Alizarin jetzt nur noch als Paste von 20 Proc. geliefert und stellt sich der Minimalpreis auf 5,55 Mark für 1 Kilogrm. Die Fabrikation des künstlichen Alizarins erzeugt Alizarin, Iso- oder Anthrapurpurin und Flavopurpurin, letztere beiden isomer mit dem Purpurin des Krapps. Das Alizarin gibt beim Färben Roth mit violettem Stich, Nüancen, welchen das gelbe Element mangelt; bläuliche Rosa und schöne Violet. Anthra- und Flavopurpurin unterscheiden sich wenig von einander, doch gibt letzteres viel gelbere Töne. Das mit den beiden künstlichen Trioxyanthrachinonen erhaltene Roth ist von gelblicher, sehr lebhafter Nüance, hingegen sind die Rosa zu gelblich, und die Violet erscheinen trübe und grau. Die Erfahrung hat bewiesen, dass Krappextract im Dampfgenre die schönsten Rosa liefert, ebenso beim Färben, allwo die mit Krappblumen gefärbten Rosa unübertroffen dastehen. Gemenge von Alizarin mit dem einen oder andern der künstlichen Purpurine scheinen Alizarin mit Krapppurpurin nicht vollkommen ersetzen zu können. (Doch hat sich praktisch dieser Ersatz vielerorts vollzogen. S.) Die „gelbstichigen" Alizarine enthalten stets mehr oder weniger reines Alizarin (1 bis 10 Proc.) neben Anthra- und Flavopurpurin. Diese geringe Menge ist ohne grossen Einfluss auf das erhaltene Roth und nimmt demselben nur den zu gelben Ton. Die „blaustichige" Marke ist fast reines Alizarin. — Bei der continuirlichen Alizarinfärberei gehen die gebeizten Stücke breit durch eine gewöhnliche 6 Meter lange mit Walzen versehene Kufe, welche auf 1 Liter Wasser 3 bis 5 Grm. 10procentiges Alizarin enthält. Das Farbbad wird auf 98° C. erwärmt. Die Stücke brauchen zum Durchgehen 5 Minuten, und, Dank der hohen Temperatur und der Concentration des Bades, sind sie nach dieser Zeit vollständig gefärbt. Es können selbst auf einmal 2 Stücke, auf einander gelegt, durchgenommen werden. Von Zeit zu Zeit verstärkt man das Bad durch Zusatz von Alizarin. Der grosse Vortheil dieses Verfahrens besteht nicht nur in seiner Schnelligkeit, sondern auch in der Ersparniss an Farbstoff, welcher beim Färben auf gewöhnlichem Wege stets in grösserm oder kleinerm Ueberschuss in der Kufe bleibt und verloren geht (S. 973).

E. Blondel [2]) schreibt über Xylidin-Ponceau und seine Anwendungen. Der Farbstoff, dargestellt durch Einwirkung von β-Naph-

1) Bullet. de la Soc. chim. 35 S. 214.
2) *Bullet. de Rouen 1881 S. 319.*

tolbisulfosäure auf Diazoxylol, ist in Wasser sehr leicht löslich (bis zu 100 Grm. im Liter). Aller Affinität zur Pflanzenfaser baar, färbt er hingegen die thierische direkt und ohne Beize in lebhafte und lichtechte Töne. Blondel fand bei seinen Belichtungsversuchen, denen er, ohne und mittels Metallsalzen auf Baumwolle abgelagerten Ponceau unterzog, dass erst 2monatliche direkte Insolation eine merkliche Schwächung hervorbrachte. Nach 8 Monaten blieb nur ein schmutziges Rosa. (Nach unsern Erfahrungen ist der Ponceau, in Form von Metallverbindungen auf dem Baumwollgewebe präcipitirt, auf gleicher Höhe der Nüance bei weitem weniger widerstandsfähig der Sonne gegenüber wie Alizarin, doch bedeutend solider wie Anilinfarbstoffe. S.) — Tannin und Pflanzenfarbstoffe wirken in keiner Weise auf Ponceaulösung; man kann sie mit letzterer in allen Verhältnissen mischen. Verdünnte Schwefelsäure verändert die Farbe nicht; concentrirte Schwefelsäure macht sie lebhafter und könnte der Ponceau in Folge dieser seltenen Eigenschaft nach Blondel's Ansicht bei der Herstellung gewisser Celluloïd-Arten mit Vortheil verwendet werden. Die käufliche Indigschwefelsäure ist ebenfalls ohne Einwirkung auf Ponceau und könnte daher Wolle mit Leichtigkeit mit der Mischung der beiden Farbstoffe gefärbt werden. Auch Salzsäure ist ohne Einwirkung, reine oder verdünnte Salpetersäure führen das Roth in wenigen Stunden in Orangegelb über. Zinnsalz im Ueberschuss reducirt der Ponceau bis zur vollständigen Entfärbung. Hypochlorite im Zustand der Concentration, wie sie beim Bleichen verwendet werden, entfärben wässrige Ponceaulösung nur langsam; caustische und kohlensaure Alkalien sind ohne Wirkung. — Essigsaures Blei und essigsaure Thonerde fällen Ponceaulacke, nicht aber bei Essigsäureüberschuss; die Fällung ist stets, namentlich mit Aluminiumacetat, unvollständig. Dagegen wird der Ponceau mittels Baryumsalzen vollständig gefällt. Der Lack ist merklich bläulicher als die ursprüngliche Lösung und ein Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure stört die Fällung durchaus nicht. Unlöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, löst sich der Niederschlag in einer grossen Menge kalten Wassers, schneller in heissem. Man müsste annehmen, dass der Farbstoff mittels der den Lack bildenden Basen, wenn diese in den unlöslichen Zustand übergeführt werden, ähnlich den Pflanzenfarbstoffen stärker fixirt und an die fällende Base kräftiger gebunden sein müsste. Es findet jedoch das Gegentheil statt, denn der Farbstoff scheidet sich in diesem Falle aus. Giesst man nämlich kochendes Wasser auf ein Filter, welches den Ponceau-Baryumlack enthält, so erhält man eine schwach rosa gefärbte Lösung, in der das Baryumsalz vorherrschend ist. Wird dem kochenden Wasser etwas Schwefelsäure oder Alaun zugesetzt, so färbt sich das Filtrat unter Zersetzung des Lackes intensiv, der Farbstoff fliesst rasch in concentrirter Lösung ab und auf dem Filter bleibt Baryumsulfat, kaum noch hellorange gefärbt. (Obige Angaben sind irrthümlich; die Ueberführung der lackbildenden Base, des Baryts, in unlösliches $BaSO_4$ ist nicht zu vergleichen mit der gewöhnlichen Umwandlung der Beizen in unlösliche Oxyde oder basische

Salze, und die Zersetzung des Ponceau-Baryumlacks vollzieht sich ebenso natürlich durch Schwefelsäure, wie die eines Alizarin-Baryumlacks. Aehnliches findet bei Einwirkung von Alaun statt; die Schwefelsäure des letztern eliminirt die Azosäure, welche, ohne in diesen Umständen von der Thonerde zurückgehalten zu werden, gelöst abfliesst. S.)

Wird zur Ponceaulösung Thonerdenatron hinzugefügt, so entsteht kein Niederschlag, gibt man jedoch die zur Fällung nöthige Menge Chlorammonium hinzu, so fliesst beim Filtriren und Nachwaschen mit heissem Wasser der Farbstoff sofort ab und auf dem Filter bleibt schwach gefärbtes Thonerdehydrat zurück; es hat also der Farbstoff zu Thonerde keinerlei Affinität, weshalb auch mit Thonerde mordancirtes Gewebe nach dem Färben und Waschen nur Spuren Ponceau zurückhält. Wegen der Schönheit und Dauerhaftigkeit der Ponceaulacke schlägt Blondel vor, dieselben zur Bereitung von Oelfarben anzuwenden. (Nach obiger Arbeit scheinen die Barytsalze die besten Beizen für Xylidin-Ponceau zu sein; durch Beizen in Baryumsalz und Ausfärben in Ponceaulösung lässt sich in der That Baumwollgewebe in ein intensives Roth färben; der blosse Contact während einiger Stunden mit viel Wasser genügt jedoch, um letzteres auf nichtssagendes Rosa zu bringen. — Der Xylidin-Ponceau, so werthvoll für die Wollfärberei, wo er den Kampf mit der Cochenille erfolgreich durchführte, ist zur Stunde noch auf der Pflanzenfaser unfixirbar. Er hat allen möglichen organischen und inorganischen Beizen Trotz geboten, und weder er, noch die ganze Gruppe der sulfosauren Azofarbstoffe, haben bis jetzt die Hoffnungen erfüllt, die man in sie für die Ausbeutung in Baumwollfärberei und Druckerei setzte. Zwar wird für „falschfärbige" Artikel vielfach Ponceau fixirt, aber in jener oberflächlichen Weise durch Fällung mit arsensaurer Thonerde, mit Baryum-, Zinksalzen u. dgl., welche auf intime (seifenächte) Vereinigung mit der Faser nicht den geringsten Anspruch erheben konnte. In letzter Zeit wurde die brennende Frage wenigstens einen Schritt der Lösung näher gerückt: H. Koechlin ist dazu gelangt, den Ponceau wenigstens bis zu einem gewissen Grade waschächt zu fixiren. S.)

Man fügt[1]) zu 100 Grm. Ponceau in 1 Liter Traganthschleim gelöst, 100 Kubikcentim. essigsaure Thonerde 15° B. und 100 Kubikcentim. essigsaure Magnesia 20°; und dämpft mindestens 2 Stunden. Die gleichzeitige Anwendung der beiden Beizen ist geboten; das Resultat ist Null bei Anwendung des einen oder andern Mordants allein. Durch Ersetzung des essigsauren Aluminiums durch essigsaures Chrom erhält man ein weniger lebhaftes Roth.

Horace Koechlin[2]) hat in einer bemerkenswerthen Studie seine Erfahrungen über die Fixirung einiger künstlichen Farbstoffe durch metallische, einfache und combinirte Beizen niedergelegt. Die untersuchten Farbstoffe sind: Phloxin, Ponceau 3 R, Primerose,

1) Bullet. de Rouen 1882 S. 325.
2) Bullet. de Mulhouse 1882 S. 266.

Fuchsin, Safranin, Eosin, Picrinsäure, Orange 2, Phosphin, Methylenblau, Diphenylaminblau, Blau 5 B, Indigcarmin, Anilinviolet, Orseille, Roccelline, Binitronaphtol, Bismarck-Braun, Neutralroth, Indulin und Coupier's Grau. Die angewandten Beizen waren die Acetate von Aluminium, Chrom, Magnesium und Calcium, vereinzelt oder gemengt angewandt. — Phloxin: schlechtes Resultat mit Aluminiumacetat allein; brillantes Kirschroth mit Aluminiumacetat und Magnesiumacetat; Amaranthroth mit Chromacetat und Magnesiumacetat. — Ponceau 3 R: lebhaftes Roth mit Aluminiumacetat und Magnesiumacetat; Roth an Krapproth erinnernd mit Chromacetat und Magnesiumacetat. — Primerose: Violettes wenig lebhaftes Rosa aber seifenbeständig mit Chromacetat. — Fuchsin: Wenig einladende Nüance mit Chromacetat. — Safranin: Die stärksten Spuren lässt von allen Beizen das Chromacetat. — Eosin: Dunkelroth mit Chromacetat; Färbung ohne Resistenz mit Aluminiumacetat. — Pikrinsäure: Gelb ohne Seifenbeständigkeit mit Aluminiumacetat und Magnesiumacetat. (Diese Mordants isolirt ohne Resultat.) — Orange 2: Chromacetat und Magnesiumacetat fixiren; Chromacetat allein gibt eine zu braune Färbung und Magnesiumacetat allein fixirt nicht. — Phosphin: Seifenächtes Nanking mit Aluminiumacetat. — Blau 5 B: Ziemlich intensives Blau mit Chromacetat, weniger intensiv mit Chromacetat und Magnesiumacetat, aber dann seifenächt. — Methylenblau: Schlechte Resultate. — Diphenylaminblau: Seifenächtes Blau mit Aluminiumacetat und Magnesiumacetat. — Indigocarmin: Unsolides Blau mit Aluminiumacetat. — Malachitgrün: Die reinste Nüance mit Aluminiumacetat und Magnesiumacetat; Chromacetat und Magnesiumacetat geben dunklere Töne. — Anilinviolet und Orseille: Essigsaures Chrom. — Roccelline: Aluminiumacetat oder Chromacetat und Magnesiumacetat: Ziegelroth nicht seifenächt. — Binitronaphtol: Negative Resultate. — Bismarck-Braun: Gute Töne mit Chromacetat. — Coupier-Grau: Hauptbeize Chromacetat oder Chromacetat und Magnesiumacetat. — Indulin: Wie Coupier-Grau. Die Mehrzahl dieser Farbstoffe erfordern also zu ihrer Befestigung gemischte Beizen, deren Lacke am wenigsten angegriffen werden. Sie verhalten sich hierin wie die Krappfarbstoffe, obgleich, bezüglich Solidität, keiner davon den letztern gleichkömmt.

Der Ursprung der zusammengesetzten oder gemischten Beizen ist zurückzuführen auf eine Beobachtung Michel Hausmann's am Ende des letzten Jahrhunderts, welcher, nachdem er ächtes Krapproth in der Normandie gefärbt hatte, zuerst nicht mehr im Stande war, dasselbe mit dem kalkfreien Wasser der Vogesen hervorzubringen. Er half dem Uebelstand ab durch Zusatz von Kreide zum Färbbad. Diese Zugabe war um so unentbehrlicher, da man mit den kalkfreien, aber säurereichen Elsässer und Holländer Krapp färbte. Auch wurde damals dem kohlensauren Kalk eine lediglich neutralisirende Rolle zugeschrieben. Erst Persoz, H. Schlumberger und D. Koechlin

wiesen nach, dass der Kalk mit der Thonerde einen Doppelmordant bildet, der mit dem Farbstoff vereinigt bleibt. Aus den Analysen des eingeäscherten Gewebes schlossen sie, dass die Thonerde schliesslich als Calciumaluminat fixirt bleibt, dass Aehnliches beim Eisen (an Stelle von Thonerde) der Fall, und dass endlich dem Kalk andere analog constituirte Oxyde, wie MgO, SnO, ZnO u. dgl. substituirt werden können. Schon vor diesen Untersuchungen machte D. Koechlin auf die eigenthümliche Widerstandsfähigkeit solcher Doppelbeizen aufmerksam: Beim Ueberdruck von Thonerde auf schon stellenweise zinngebeiztes Gewebe und beim nachherigen Reinigen im Säurebad, zog der Stoff nur da Farbstoff an, wo Uebereinanderlagerung der beiden Oxyde stattgefunden hatte. Das Verfahren der Fayence-Grünfärberei der damaligen Zeit beruhte auf diesen Eigenschaften. Man gab dem (auf der Faser zu reducirenden) Indigo Zinnchlorid zu; die Farbe behielt ihr Zinn nach den verschiedenen abwechselnden Passagen durch Kalk und Eisenvitriol und nach dem Säuern. Aber diese Zinnbeize lieferte beim nachherigen Ausfärben in Wauh nur dann ein lebhaftes Gelb, wenn vorher durch Alaun passirt wurde. Das Zinn belud sich mit Thonerde, ertrug noch eine saure Passage und konnte nachher als Beize behufs Erzeugung eines intensiven und ächten Grüns functioniren.

Bei blosser Einwirkung von Calciumcarbonat auf Thonerdemordants nehmen letztere keinen Kalk auf. Um kalkhaltige Beizen zu erzeugen, müsste man ein Calcium- und ein Aluminiumsalz mischen und durch Natriumcarbonat fällen. Die mit Kalk verbundenen Sesquioxyd-Beizen besitzen nicht nur grössere Solidität, sondern geben auch von den durch Sesquioxyd allein erzeugten abweichende Färbungen. In der Färberei wird das Stannatiren oder Zinnvorbeizen häufig ausgeführt, ehe man mit Alaun oder andern Sesquisalzen beizt; die so erhaltenen Beizen können sich ihrerseits noch mit einfachen Oxyden (CaO u. dgl.) beladen; das Zinn spielt die Rolle einer Beize gegenüber der Thonerde, dem Chrom und umgekehrt. Die Magnesia wird den Aluminiumbeizen in den Fällen associirt, wo die betreffenden Mordants den Alkalien Widerstand zu leisten haben. Im Allgemeinen erfreuen sich also diese zusammengesetzten Beizen grösserer Solidität den Säuren und Alkalien gegenüber und passen demnach für diejenigen Farbstoffe, welche die eine oder die andere dieser Wirkungen ausüben könnten.

H. Wolff[1]) gibt Aufschlüsse „über die Befestigung der Azo-Farben auf Baumwolle" auf dem Wege des Färbens. (Die Ausführung lehnt an Holliday's Patente (J. 1881. 877) an; die Idee, die Azofarbstoffe in unlöslicher, nicht-sulfosubstituirter Form auf der Faser zu erzeugen, ist Holliday's Eigenthum und Wolff ändert nichts im Gang und Wesen der Operationen, gibt jedoch die praktischen Mengenverhältnisse zur Erzeugung von Orange, Ponceau, Bordeaux u. dgl. S.)

1) Färb.- u. Musterzeit. 1882 S. 57.

Anilinschwarz. (Die schnelle Umwandlung des Anilins in Schwarz mit Hülfe des continuirlichen Mather- u. Platt'schen Fixirapparates, der heute in Hunderten von Exemplaren in den Druckereien existirt, wurde in letzter Zeit in bedeutendem Maassstabe ausgeführt und empfiehlt sich hauptsächlich für einfarbige Genres (Weissböden u. dgl.). Man fixirt heute das Anilinschwarz auf 60 bis 100 Meter in der Minute bei 90°. Die Zusammensetzung der Farbe erfordert besondere Sorgfalt, um die Oxydation der Faser zu verhüten. Den Bedingungen jenes Apparates geschickt angepasst, ist das Schmidlin'sche unvergrünbare Anilinschwarz[1]) (vergl. J. 1881. 875). Es enthält neben Anilinsalz, Salmiak und Chlorat als wesentlichen Bestandtheil Bleichromat. Beim Dämpfen dissociirt sich das salzsaure Anilin; die frei werdende Säure zersetzt das chromsaure Blei und die Chromsäure vollführt zum Theil die Oxydation des Anilins. Die Vortheile sind in die Augen springend: das $PbCrO_4$ wirkt erstlich neutralisirend und vermindert die Gefahr eines Angriffs des Gewebes durch die beim Dämpfen frei werdende Säure; dann gestattet es Verminderung der Menge des gewöhnlichen Oxydationsmittels, des Chlorats; da das letztere bei der Deshydrogenation des Anilins Salzsäure bildet, so kann seine Verminderung nur erwünscht sein. Endlich vermehrt das Bleisalz das Gewicht der Farbe; die letztere dringt oder fällt gleichsam schneller und vollständiger in die Gravüren der Kupferwalzen und bewirkt in der Folge die Reproduktion der feinsten Details der Zeichnung. — Die Farbe kann ziemlich stark (mit Anilin) neutralisirt sein; das $PbCrO_4$ wirkt in der Kälte nicht ein; die Menge des Chlorats ist bedeutend reducirt, — alles Umstände, welche eine lange Conservation der Farbe garantiren, und die Gefahr des Angriffs der Abstreichmesser verringern. Eine schwache Seite des Schmidlin'schen Schwarzes ist sein bräunlicher Ton; die mehr bläulichen Schwarz, wie man sie durch gewöhnliche Oxydation und in Abwesenheit von $PbCrO_4$ erzeugt, sind dem Auge weit angenehmer. Jedenfalls soll für jenes Schwarz möglichst reines Anilin verwendet werden; hält es Toluidin und Xylidin, so macht sich der gerügte Uebelstand um so mehr bemerkbar. Zur Bedeckung grösserer Flächen wäre deshalb auch das Chromschwarz nicht schön genug und ist seine Anwendung auf leichte Dessins (Hemden u. dgl.) zu beschränken; hierin leistet es durch die Nettigkeit und Sauberkeit des realisirbaren Drucks, sowie durch die Schnelligkeit seiner Fabrikation, welche eine Massen-Produktion ungemein erleichtert, anerkennungswerthe Dienste. Anders zusammengesetzte Anilin-Schwarzfarben, die sich im continuirlichen Dampfapparat in mehr oder weniger langer Zeit und bei höherer oder niederer Temperatur fixiren lassen, enthalten chlorsaures Ammoniak oder chlorsaures Anilin neben Kupferverbindungen; oder Anilinsalz und Alkalichlorat neben den Ferro- und Ferricyanuren der Alkalien oder selbst

---

1) Engl. Patent Nr. 304 vom 23. Januar 1880; Französ. Patent vom 23. Juli 1880; D. R. P. vom 3. August 1880.

des Anilins; sie eignen sich auch für chargirte Artikel, selbst für Fonds u. dgl. S.)

Die Frage der „Unvergrünlichkeit“ des Anilinschwarzes wird von Camille Koechlin [1]) besprochen. Anilinschwarz bei einer Temperatur von über 70° entwickelt, ist unvergrünlich, wobei die Wahl des angewandten oxydirenden Metallsalzes gleichgültig ist, vorausgesetzt, dass es in genügender Menge vorhanden und dass die Dauer der Einwirkung eine genügend lange war. In der Kälte gebildetes Schwarz wird immer vergrünen. Das erste unvergrünbare Schwarz (1865 von Cordillot entdeckt) bestand aus ferricyanwasserstoffsaurem Anilin und chlorsaurem Salz und wurde durch Dämpfen entwickelt. Jeanmaire hat zuerst ein an sich vergrünendes Schwarz in die unvergrünliche Modification umgewandelt und hierzu Eisenoxydsalze in der Wärme verwendet. Die verschiedenen zu demselben Zwecke vorgeschlagenen Verfahren erfordern bis jetzt alle einen Temperaturgrad, bei dem sich unsere Beizen entwässern würden. Der Einfluss der Wärme lässt sich an der Hand des Lauth'schen Verfahrens (Oxydation des Anilins durch MnO_2) zeigen. Färbt man den auf dem Gewebe fixirten Braunstein in Anilinsalzlösung bei 50°, so erhält man vergrünbares Schwarz, bei 50 bis 60° geht schon eine Veränderung vor sich und von 75° an bis zur Siedehitze erhält man die unvergrünbare Modification. Die letztere ist weniger blaustichig, ein Unterschied, der sich namentlich bei den Anilin-Grau bemerkbar macht.

Anilinschwarzreserven. 50 bis 60 Grm. Rhodankalium oder Rhodanammonium im Liter Farbe reserviren das Anilinschwarz (vgl. J. 1881. 875). Das oxydirende Princip wird hierbei zerstört unter Bildung von Perthiocyansäure. Natriumhyposulfit reducirt bei einer Gabe von 400 Grm. auf 1 Liter. Ungleich wirksamer ist nach Horace Koechlin [2]) Pyrogallussäure, indem hiervon 15 bis 20 Grm. im Liter genügen. Das Princip der Anilinschwarzreserve ist in ergiebiger Weise benutzt worden zur Herstellung mehrfarbiger Artikel mit Anilinschwarzböden; die betreffenden Farben, mit der nöthigen Menge der den gewöhnlichen Beizen gegenüber indifferenten Rhodanverbindung versehen, werden aufgedruckt, Anilinschwarzfarbe wird darüber geklotzt, und nach Entwicklung des letztern wird gedämpft. (Ein anderes Verfahren, welches dem genannten erfolgreich Concurrenz machte, beruht auf der von Lauth angegebenen Umwandlung der Anilinsalze in Schwarz vermittels des Mangansuperoxyds. Dieser, von den Mülhauser Fabrikanten elegant ausgebildete Process, gestattet die durch Schärfe und Sauberkeit der Zeichnung berühmt gewordenen Bister-Aetzartikel auf einfache Weise in Anilinschwarzartikel umzuwandeln. S.)

Man erzeugt nach H. Koechlin auf gewöhnliche Weise Manganbraun durch Passiren der Stücke in Manganchlorür, dann in caustischem

1) Comité de Chimie de Mulhouse Juin 1882.
2) Bullet. de la Soc. chim. 35 S. 286.

Natron und durch Ueberoxydation vermittels Luft und Chlorkalk oder Chromat. Den Braunsteinboden bedruckt man mit den verschiedenen Farben, 400 bis 500 Grm. Zinnsalz im Liter enthaltend, und dämpft. Hierauf foulardirt man in einem Bad von 2 bis 4 Grm. Anilin im Liter, an Schwefelsäure gebunden, verdickt mit 20 Grm. Leiogomme oder gebrannter Stärke im Liter. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man hierbei ein Schwarz, welches nach dem der Oxydation folgenden Dämpfen einen sozusagen unvergrünlichen Charakter besitzt. Damit das Anilinsalzbad sich nicht vorzeitig bräunt und die aufgedruckten Farben beschmutzt, räth Cam. Koechlin[1]) dem Anilin $^1/_{20}$ seines Gewichts Naphtylamin beizumischen. Ersetzt man das Anilin ganz durch die letztere Base, so erhält man ein solides Grenat (Puce de Naphtylamine). Die Lauth'sche Reaction der Anilinschwarzerzeugung mit Hülfe von MnO_2 bleibt nach C. Koechlin das rationellste, wohlfeilste und die Faser am wenigsten schwächende Verfahren.

Witz[2]), der eigentliche Begründer der Anwendung des Vanadiums in der Druckindustrie, theilt verschiedene Erfahrungen mit, die er bei der Handhabung dieses Stoffes gemacht. Bekanntlich braucht 1 Liter Anilinschwarzfarbe 1 Milligrm. metallisches Vanadium zur Entwicklung. Diese Dosis ist homöopathisch, aber sie ist nothwendig. Durch Zufall wurde sie einst in einer Portion Farbe vergessen, das Schwarz bildete sich nicht, wurde aber nachträglich hervorgebracht durch Klotzen mit einer Vanadiumlösung von 0,01 Grm. Vanadin im Liter. Witz hat ferner beobachtet, dass auf zufällige Weise in Anilinschwarzfarbe gelangtes Dampfblau in gewissen Dosen die Schwarzbildung unterdrückte, dass aber durch Nachklotzen mit obiger Vanadiumlösung die Oxydation regelmässigen Fortgang nahm. Dieser eigenthümliche Einfluss ist dem Ferrocyankalium zuzuschreiben; experimentell wurde gefunden, dass 0,3 Grm. dieses Salzes im Liter die Entwicklung des Vanadiumschwarzes am stärksten unterdrückt. Weniger Blutlaugensalz wirkt schwächer, ebenso grössere Mengen; so gestatten 3 Grm. im Liter nur noch Bildung von Dunkelgrau. In welcher Weise das Ferrocyanür in die Reaction eingreift, ist nicht genau ermittelt; sicher ist, dass das Vanadium als unlösliche Ferrocyanverbindung gefällt wird und dass das Ferrocyanvanadium erst bei 8mal stärkerem Metallgehalt die Farbe zum Oxydiren bringt im gleichen Zeitraum wie lösliches Vanadiumsalz. Uebrigens reservirt Ferrocyankalium weit weniger Kupferanilinschwarz wie Vanadiumanilinschwarz.

Witz äussert sich hierauf über die verzögernde Wirkung verschiedener anderer Stoffe. Rhodankupfer bewirkt langsamere Entwicklung des Schwarz wie Schwefelkupfer (weshalb es von einigen Fabrikanten dem letztern vorgezogen wird behufs besserer Conservation der Farbe. S.), Rhodanammonium verzögert die Entstehung des Vanadiumschwarzes

1) Comité de Chimie de Mulhouse Juin 1882.
2) Bullet. de Rouen 1881 S. 206.

ungefähr wie ein schwach alkalisches Produkt; bei 10 Grm. im Liter ist die Wirkung schon fühlbar, doch selbst bei 20 Grm. im Liter bildet sich nach 5tägiger Oxydation das Schwarz vollständig. Bei mehr als 80 Grm. wird die Entwicklung schon schwierig.

(Lauber[1]) schreibt dem Rhodankalium eine kräftigere Wirkung zu wie dem entsprechenden Ammoniaksalz. Warum? ist nicht ersichtlich; die reducirende Wirkung hängt ja namentlich von der Sulfocyangruppe ab und KCNS wie $(NH_4)CNS$ bilden eben beim Contact mit dem Anilinsalz Rhodananilin in äquivalenter Menge, welches in bekannter Weise das oxydirende Mittel zerstört. Die obigen Angaben Witz' gelten übrigens nicht für die Anwendung der Rhodanüre als Schutzpapp, denn im letztern Fall tritt eben auch die mechanische Wirkung ins Spiel, indem die Anilinfarbe über verdicktes und getrocknetes Rhodansalz gedruckt wird, wobei vom letztern natürlich, behufs Hinderung der Oxydation, weniger erforderlich ist wie bei direkter Einführung in die Farbe. S.)

Witz gibt dem Vanadium den Vorzug vor der White paste (Kupferrhodanür) bez. Conservirung der Farbe. Cyankalium verzögert die Oxydation nur dank seinem alkalischen Einfluss. Mit gelbem Blutlaugensalz hat Witz Schutzpappen zusammengesetzt. Für Weiss braucht es 100 bis 120 Grm. im Liter (50 Grm. reserviren nur bis zu hellem Grau); stärkere Dosen wirken wiederum schwächer. Dextrin beeinträchtigt die Bildung des Schwarz schon an und für sich und schon 1 Grm. Ferrocyankalium im Liter damit verdickt, lässt unter Klotzanilinschwarz fast weisses Grau. Andere reservirende Stoffe sind nach Witz Albumin, Catechu, Natriumhyposulfit, Natriumacetat, Kreide, Zinkpulver (Natriumaluminat, Natriumcitrat, Traubenzucker und Natron nach Lauber). Die besten Resultate jedoch erhält er mit 300 Grm. Natriumacetat und 300 Grm. Natriumhyposulfit im Liter mit hellem Dextrin verdickt; unter Vanadiumschwarz bildet sich damit reines Weiss.

Versuche über die Anwendungen des Tannins. Juste Koechlin[2]) veröffentlicht eine Fülle von sachbezüglichen, auf praktischen Erfahrungen fussenden Bemerkungen. Das Tannin wirkt als Beize gegenüber den Farbstoffen basischer Natur, indem es mit denselben unlösliche Verbindungen bildet. Diese Eigenschaft zeigen selbst noch die unlöslichen Metalltannate (vgl. J. 1881. 881), welche den Vortheil haben, sich in einem Ueberschuss des Tannins nicht zu lösen. Die einfachen metallfreien Farblacke des Tannins können sich in einem Ueberschuss des letztern lösen und hieraus ergibt sich die Schwierigkeit der Färbung der tanningebeizten Faser ohne Mitwirkung eines Metalloxyds. Das Tannin kann in unlösliches Metallsalz verwandelt werden durch Brechweinstein, holzessigsaures Eisen, neutralisirten Alaun, verdünntes Zinnchlorid, Bleiessig, Leimlösung, chromsaures Kali.

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 157.
2) Bullet. de Mulhouse 1881 S. 438.

Um die unlöslichsten Tanninlacke der folgenden Farbstoffe zu erzeugen, braucht es auf 4 Th. Fuchsin 5 Tannin, 2 Sodakrystalle, auf 4 Anilinviolett 5 Tannin, und dasselbe Verhältniss für Malachitgrün, auf 4 Th. Methylgrün 10 Tannin und 4 Sodakrystalle, auf 4 Methylenblau 5 Tannin und 4 Brechweinstein. Mit seinem 5fachen Gewicht Tannin bildet das Methylenblau eine lösliche Verbindung. Zur Fällung des Tannins durch Brechweinstein erfordern 5 Th. Tannin: 1 Brechweinstein und 1 Sodakrystalle.

Diese Zahlen, gültig für die Herstellung der vollständigsten Farblacke, sind es nicht mehr für die Zusammensetzung der Dampffarben. Bei den letztern spielen Faser und Verdickungsmittel eine Rolle, indem sie ebenso gut Tannin zurückhalten können wie die Farbstoffe. Die Menge der Gerbsäure muss also verstärkt werden und ist hierauf namentlich Rücksicht zu nehmen beim Coupiren der Farben, welch' letzteres einer Vermehrung von Tannin verschlingenden Faser- und Verdickungselementen gleichkommt. Für Dampffarben nimmt man gewöhnlich doppelt so viel Tannin wie Fuchsin oder Violett, dreifach so viel wie Grün und selbst vierfach so viel wie Methylenblau. Diese Farben enthalten ausserdem Weinsäure und die zu ihrer Reduction nöthige Menge Natriumbisulfits. Die Weinsäure wirkt als Lösungsmittel und verhindert das Trübewerden der Farben. Doch gibt es derartig mit Chlormetallen ($ZnCl_2$) beladene Farbstoffe, dass man, ohne der Faser zu schaden, nur kleine Mengen Weinsäure anwenden darf. Das $NaHSO_3$ erhöht die Löslichkeit der Farbe (vor dem Druck) und die Lebhaftigkeit (nach dem Druck). Die Reduction wird hierbei in gewissen Fällen unterstützt durch Zinkpulver. (Diese Reduction ist nicht rathsam bei Anilinfarbstoffen, deren so erzeugte Leukoverbindungen schwierig den Farbstoff regeneriren lassen, wie Fuchsin u. s. w.; die besten Dienste leistet sie bei Malachitgrün und Methylenblau. S.) Einige dieser Farben gewinnen an Intensität auf öl- oder zinnpräparirtem Gewebe; alle gewinnen an Solidität durch die dem Waschen vorausgehende Brechweinsteinpassage. Sie widerstehen im letztern Fall kochendem Seifen, zeigen jedoch noch dieselbe Empfindlichkeit am Licht. (10 bis 20 Grm. Brechweinstein auf 1 Liter; Dauer des Durchnehmens 1 Minute). Dieselbe Umwandlung des Tannins in Metalllack soll ausgeführt werden bei der Anwendung des Tannins allein behufs nachheriger Ausfärbung.

Die Gerbsäure und verwandten Materialien können von der Pflanzenfaser auch ohne Hilfe eines weitern Mordants zurückgehalten werden. Das Tannin gerbsäurehaltiger Bäder kann von der Faser oder vom Lösungsmittel aufgenommen werden, je nach der Concentration. So verliert in Tanninlösung von gewisser Concentration gebeizte Baumwolle einen Theil des Tanningehalts in einem ärmern Bad und den gesammten Tanningehalt, und zwar ziemlich schnell, in fliessendem Wasser. Der [illegible] ist in noch tanninhaltigem Wasser entspricht nicht gleichen Theilen [illegible] Faser und Wasser; die erstere hält Tannin mit verhältnissmässig [illegible] näckigkeit zurück. Während z. B. Baumwolle, mit einer

Tanninlösung von 50 Grm. im Liter gebeizt, alles Tannin in reinem Wasser abgibt, behält sie alles in einem Bade von 5 Grm. Tannin im Liter Wasser; sie beginnt sich von Neuem zu beladen in einem Bad von 20 Grm. Tannin im Liter und eine Tanninabgabe fängt erst an in einer Lösung, welche weniger als 2 Grm. im Liter davon enthält. (In alkoholischer oder essigsaurer Lösung tannirt sich die Faser weniger gut.) Aehnliche Verhältnisse beobachtet man bei andern Stoffen wie Eosin, Pikrinsäure u. dgl.

Ungebeizte Baumwolle absorbirt das Tannin beim Färben langsam, schneller bei stärkerer Concentration und bei erhöhter Temperatur, sofern letztere 50 bis 60° nicht übersteigt. Ueberschreitet man diese Grenze, so gibt das Lösungsmittel kein Tannin mehr ab, wohl aber die Faser das ihrige. Es liegt hierin einer der Gründe, warum Beizungen mit reinem Tannin mit heisser Luft getrocknet werden müssen, indem sie beim Trocknen auf dampfgeheizten Cylindern streifig würden. Die Baumwolle kann mit Gerbsäure gebeizt werden durch Färben oder durch blosse Tränkung mit nachfolgendem Ausdrücken (Klotzen, foularder). Im letztern Fall erfordert es 10mal stärkere Tanninlösungen. So liefert Klotzen in einer Lösung von 100 Grm. Tannin im Liter dieselben Resultate wie das Färben in einer Lösung von 10 Grm. Tannin im Liter. Im einen wie im andern Fall wird es vortheilhaft sein, das Tannin in unlösliche Form überzuführen.

Durch Trocknen oder Dämpfen des mit Tannin getränkten Gewebes fixirt man ersteres nicht und verhindert die Enttannirung durch Wasser nicht. Doch erleichtern jene Operationen die nachfolgende Einwirkung des Fixirbades (Brechweinstein u. dgl.).

Färbt man 1 Meter Zeug eine Stunde lang in 2 Litern Wasser, 1 Grm. Tannin enthaltend, so erhält man beim nachherigen Passiren durch essigsaures Eisen schon ein intensives Grau. 10 Grm. Tannin geben unter denselben Bedingungen Dunkelgrau, 20 Grm. Schwarz. Hierbei erhält man in der Kälte dunklere Töne wie bei 50 bis 60°. Will man dieselben Töne durch Klotzen erhalten, so wende man 10mal stärkere Bäder an. 100 Grm. Tannin im Liter, geklotzt, getrocknet und durch Brechweinstein, 20 Grm. im Liter, gezogen, liefern beim Ausfärben in Methylenblau ein ganz dunkles Blau. 0,1 Grm. Tannin auf dem Wege des Färbens angewendet, lässt sich schon durch Eisen nachweisen. Die Lösungen des Methylenblau in einem Ueberschuss von Tannin (je verdünnter die erstern sind, um so mehr Tannin braucht es) können direkt zum Färben benutzt werden; Methylenblau, in seinem 5- bis 6fachen Gewicht Tannin gelöst, gibt hierbei Hellblau; die besten Resultate erhält man mit zinngebeiztem Gewebe. Dunkelblau erhält man: durch Klotzen mit Tannin 25 Grm. im Liter, Fixiren in holzessigsaurem Eisen 14° B. (mit 24 Grm. Kreide im Liter neutralisirt), Waschen, Färben in Methylenblau und Seifen. Durch eine Säure oder Bisulfitpassage kann dieses Blau vom schwärzlichen Element befreit werden. Geschah die Fixation durch das Eisenacetat bei Siedehitze, so wird das intermediäre

Um … aber auch um so gesättigter und weniger ge-
zeugen, … Wird die Dunkelgrau-Erzeugung in angegebener
4 Anilin … so bilden die zwei Schichten von Grau (ohne
auf 4 T… und auf letzteres können dieselben Aetzfarben
blau 5 … auf Bistergrund. — Im Druck geben 1 Liter
Tannin … holzessigsaures Eisenoxydul, 125 Grm. Wein-
des Tan… Tannin Schwarz. Die coupirte Farbe liefert Grau
weinst… welche mit derjenigen der Alizarinfarben wetteifert.
D… mit andern Farbstoffen nüancirt werden und behalten
lacke, … präparirtem Gewebe. Die mit Gallussäure er-
Bei de… aber weniger solid.
sie eb… der Anilinfarben hat die Färberei häufig die
Meng… Beizen in gerbsaure Salze angewandt. Die auf ge-
lich … Metallbeizen werden unter Zusatz von Leim in
einer … Der Leim schützt das Weiss der Stücke; Tannin und
elem… Farbbade nach und nach zugegeben, in demselben
dopp… Absorption fortschreitet; es ist dies nöthig zur Ver-
Grün … Fällung, wie sie bei Anwendung concentrirter Gemische
halte… Adstringens nothwendigerweise eintreten würde. Durch
Natr… der so behandelten Stücke wird das Tannin von den nicht
das T… abgezogen und es kann hierauf zum Färben mit Grün
(Zn… u. s. w. geschritten werden. Die schliesslichen Effecte
klein… vervielfältigt werden durch vorausgehendes Aetzen der Beizen.
Lösl… auch direkt Gemenge von Tannin und Beize aufdrucken,
dem … waschen und färben, z. B. 1 Liter Gummiwasser, 150 Grm.
dur… 250 Grm. Tannin, 1 Liter essigsaure Thonerde 16° B.
stof… der ältesten Anwendungen der adstringirenden Substanzen
rege… den Beizen grössere Beständigkeit zu verleihen, nament-
bei … Türkischrothfärberei, wo sie die als „Galliren" bezeichnete
wir… bedeutete. Es dienten hierzu zuerst Galläpfel mit Alaun ge-
an … man beizte erst in Sumach- oder Galläpfelbädern und hierauf
pas… neutralisirtem Alaun. Auch heute noch bleibt dieses Verfahren aus-
jed… um schnell auf nassem Wege zu beizen. Durch Klotzen in
wei… 50 Grm. im Liter, und hierauf in Alaun, 150 Grm. im Liter,
Um… Grm. krystallisirter Soda neutralisirt, erhält man sofort eine Beize,
An… ebensowohl zum Ausfärben in Alizarin wie in den Anilinfarben

fas…
D… Die Compagnie générale des Cyanures à Paris be-
L… in einer besondern Brochüre Eigenschaften und An-
ve… wendung der käuflichen Rhodanverbindungen (vgl.
…21).

C. F. Brandt [1]) theilt eine Darstellungsweise des Rhodan-
…schwefelcyanwasserstoffsauren Zinnoxyds) mit. Oxalsaures
…auflösen von Zinnhydroxyd in Oxalsäure dargestellt, wird

…le Mulhouse 1882 S. 146.

der doppelten Umsetzung mit Rhodancalcium unterworfen, wobei Calciumoxalat ausfällt. (Das Rhodanzinn möchte u. a. vortheilhaft in die Zusammensetzung der Dampfalizarinroth eintreten. S.) — Nach Noelting trübt sich eine Lösung von Rhodanzinn bei Kochhitze nicht; beim Abdampfen zersetzt sie sich jedoch unter Cyanwasserstoffentwickelung und Abscheidung von Zinnsäure. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, geht das Zinnrhodanid unter Gasentwickelung in schwefelsaures Zinn über, ohne dass Trübung stattfindet. Witz schlägt vor, zur Bereitung des Rhodanzinns Zinnhydrat in Schwefelsäure zu lösen und die Lösung mit Rhodanbaryum zu zersetzen.

G. Saget[1]) beschreibt eine Methode, auf Indigo weiss zu ätzen mit gleichzeitiger Beizung der geätzten Stellen mit Thonerde. Hierbei benutzte er die beim Dämpfen stattfindende Dissociation des Chloraluminiums in Thonerde und Salzsäure. Letztere wirkt in statu nascendi auf beigegebenen Braunstein und setzt dadurch Chlor in Freiheit, welches den Indigo zerstört. Die aufzudruckende Farbe besteht aus 80 Grm. Mangansuperoxyd, 300 Grm. gesättigtem Chloraluminium, 200 Grm. gebrannter Stärke und 420 Grm. Wasser. Diese Farbe ist bestimmt zum Aetzen mitteldunklen Blaus. Das Chloraluminium wird dargestellt durch Sättigung des käuflichen Thonerdehydrats (gelée d'alumine) mit Salzsäure und Concentration, das Mangansuperoxyd durch Fällen eines Manganoxydulsalzes mittels Natriumhypochlorits, Auswaschen und Trocknen. Man dämpft $1^1/_2$ Stunden. Folgende Reaction geht vor sich: $2Al_2Cl_6 + 3MnO_2 + 6H_2O = 3MnCl_2 + 6Cl + 2Al_2(OH)_6$. Das rosa erscheinende Weiss wird gereinigt durch verdünnte warme Salzsäure. Soll die Thonerde als Beize wirken, so wäscht man einfach und färbt. Verf. hat auf diese Art rothe, gelbe und grüne Dessins auf indigoblauem Grunde erzeugt. Mn_3O_4 kann MnO_2 ersetzen: 300 Grm. Al_2Cl_6, 150 Grm. Mn_3O_4, 250 Grm. gebrannte Stärke, 300 Wasser. Doch ist die Anwendung von MnO_2 gerathener. Bleisuperoxyd gibt mit dem Chloraluminium analoge Reaction. Doch geht letztere schon in der Kälte vor dem Drucke vor sich; die Berührung mit den Kupferwalzen beschleunigt sie, wobei die sich abscheidende Thonerde und das Bleichlorid sich in die Gravüren setzen. Noch unbeständiger ist eine mit Mennige und Chloraluminium zusammengesetzte Farbe.

H. Schmid[2]) bespricht einige neue Anwendungen des Wasserstoffsuperoxyds (vgl. S. 463) in der Färberei und Druckerei. Das Kaliumbichromat, das gewöhnlich angewandte Oxydationsmittel für Dampfblau, Cachou, Indophenol u. dgl. hat den Nachtheil, in unliebsamer Weise auf gewisse Associationsfarben einzuwirken; empfindlich sind namentlich die Tanninfarben, dann zarte Alizarinrosa; die Nüancen verlieren an Lebhaftigkeit, trüben und bräunen sich; das Weiss der Stücke wird unter Umständen ebenfalls beeinflusst.

1) Monit. scientif. Mars 1882 S. 277.
2) Séance de la Soc. Industr. de Rouen 2. Juin 1882.

Schmid hat beobachtet, dass Wasserstoffsuperoxydlösung die weisse, beim Dämpfen der Prussiatfarben sich bildende Cyanverbindung ebenso rasch in Blau überführt wie Chromsäure und dass dabei die associirten Farben irgend welcher Natur nicht im Mindesten leiden; die weissen Stellen erscheinen hierbei eher reiner und gebleichter. In gleicher Weise konnte durch eine Wasserstoffsuperoxydpassage das Leuko-Indophenol in Blau verwandelt werden. Der hohe Preis und die Unbeständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds widersetzen sich im Augenblick noch seiner praktischen Verwendung in dieser Richtung; eher liesse sich praktisch das Baryumsuperoxyd verwerthen. In Wasser suspendirt und mit der nöthigen Menge Säure zersetzt, könnte es in vielen Fällen die Chromatbäder ersetzen. Wird Baryumsuperoxyd anstatt mit Säuren mit einem Ammoniaksalz zersetzt, so entwickelt sich der disponible Sauerstoff in alkalischer Lösung (dem frei werdenden Ammoniak: $BaO_2 + 2NH_4Cl = BaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + O$), welcher Umstand praktisch ebenfalls ausgenutzt werden könnte. Noch ist der Sauerstoff der Chromate bedeutend wohlfeiler wie derjenige des Baryumsuperoxyds, aber eine billige Darstellungsweise des letztern möchte ihm vielleicht wohl Eingang in die Werkstatt des Färbers und Druckers verschaffen.

Die Thatsache, dass Wasserstoffsuperoxyd, in Berührung mit gewissen höhern Oxyden der Schwermetalle, dieselben theilweise desoxydirt, indem es dabei auch seinen verfügbaren Sauerstoff entlässt, hat Schmid dazu benutzt, um auf Bistergrund weisse Zeichnungen zu ätzen. Verdicktes Wasserstoffsuperoxyd, mit wenig Säure versetzt, wurde aufgedruckt; die Reaction beginnt sogleich und es erscheint ein blendendes Weiss. Selbst durch Aufdrucken von Baryumsuperoxyd und Durchführen durch verdünnte Säure konnte die Operation in ähnlichem Sinne vollzogen werden.

G. Schaeffer und E. Dollfus[1]) äussern sich über das von Hofmeier in Prag gelieferte entfärbte und desinficirte Blutalbumin. Es ist vollständig löslich und leicht sauer. Es liefert ein gutes Verdickungsmittel, aber die Widerstandsfähigkeit der damit fixirten Farben beim Seifen und Reiben ist geringer wie bei Anwendung des Hühnereiweisses. Doch kostet letzteres das Doppelte. Man neutralisirt mit Natriumbicarbonat. Die Lösung bleibt 3 Wochen bei 15 bis 20° geruchlos. Seine Coagulation durch kochendes Wasser ist vollständiger wie die des gewöhnlichen Blutalbumins. Beim Dämpfen nimmt es jedoch eine ziemlich starke gelbliche Färbung an (vgl. S. 1006).

Oscar Scheurer und G. Schaeffer[2]) schlagen vor, die Marseillerseife durch Oleïnseife zu ersetzen, welch' letztere durch direkte Verseifung der Oelsäure in den Druckereien selbst darzustellen wäre. 100 Th. Oleïn (Oelsäure), 46 Th. Aetznatron von 36° B. und 200 Th. Wasser werden in geschlossenen mit Dampf erhitzten Autoclaven

[1]) Bullet. de Mulhouse 1882 Avril-Mai S. 148.
[2]) Bullet. de Mulhouse 1882 Avril-Mai S. 144.

unter Druck erwärmt. Die Operation, die ohne Druck 12 Stunden erfordert, lässt sich bei 1,5 Atm. Druck in 2 Stunden ausführen und liefert eine homogenere, besser gekochte Seife. (In gleicher Weise wird heutzutage mancherorts Oleïn oder Oelsäure, das massenhaft abfallende Nebenprodukt der Stearinsäurefabrikation, an Stelle des Oliven- und Ricinusöls zur Darstellung der Türkischroth-Oele oder Sulfoleate verwendet. Die nöthig werdenden Operationen: Behandlung mit Schwefelsäure, Aussalzen und Neutralisiren mit Ammoniak oder Soda werden in gewöhnlicher Weise ausgeführt. S.)

Schweizer[1]) (in Twer, Russland) bespricht einige neue Eigenschaften des zur Reduction der Propiolsäure angewandten Natriumxanthogenats, welches die Rolle einer Beize spielen kann. Druckt man über vorgedrucktes xanthogensaures Natron in Essigsäure gelösten Catechu, dämpft und seift, so beobachtet man bei den Berührungsstellen Fixation des Catechus. Fixirt man direkt nach dem Dämpfen den Catechu mit Kaliumbichromat, so erscheinen die betreffenden Berührungsstellen ebenfalls beträchtlich dunkler. Um zu erfahren, inwiefern eine solche fixirende Rolle schon einer gewöhnlichen unorganischen Alkalischwefelverbindung oder selbst blossem Alkali zukommen könnte, hat Schweizer den obigen Versuch wiederholt, indem er einentheils das Xanthogenat durch eine Schwefelnatriumfarbe ersetzte, welche im Liter dieselbe Menge Schwefel enthielt wie die angewandte Xanthogenfarbe, andernseits durch Aetznatron mit dem im Xanthogenat enthaltenen Natron äquivalentem Gehalt. In der That findet in den 3 Fällen ähnliche Einwirkung statt, doch fixirt NaOH weniger gut wie Na_2S und die beiden viel unvollständiger wie das Xanthogenat. Aehnliche Erscheinungen wie Catechu zeigen Blauholz- und Limaextract gegenüber dem Xanthogenat. Catechu, mit Stärke verdickt und mit Xanthogenat gemengt, fixirt sich durch Dämpfen. Schwefelnatrium unter denselben Bedingungen gibt trübere und weniger intensive Nüancen. Die Resultate, welche verschiedene andere Farbstoffe bei gleicher Behandlung liefern, sind in einer Tafel zusammengestellt. Schweizer hat seine Versuche auch auf künstliche Farbstoffe ausgedehnt. Die Resultate gehen auseinander, je nach der Natur der letztern. So wird Methylenblau auf vorgedrucktes Schwefelnatrium gedruckt, beim Dämpfen fixirt, auf Xanthogenat und auf NaOH gibt es graue Töne; mit Tannin vermischt, gibt es dunkelolive auf Xanthogenat, noch dunkleres Olive auf Na_2S und Grau auf NaOH. Das Alkaliblau hingegen fixirt sich mit Xanthogenat, gibt Grau mit Na_2S und wird zerstört mit NaOH.

Im Allgemeinen scheinen also dem Xanthogenat besondere beizende Eigenschaften zuzukommen, abweichend von denjenigen der Schwefelalkalien und eventuell der Anwendung fähig. Das Xanthogenat erinnert hierbei an die von Lauth angegebene Rolle des Schwefels als Beizmittel, dann an die von Croissant und Bretonnière herge-

1) Bullet. de Rouen 1881 Déc. S. 470.

citronensaurem Alkali, namentlich in citronensaurem An
unlöslichen Chromate sind alle in Ammoncitrat mehr ode
lich, und zwar im Allgemeinen löslicher in der Wärme wie
Das in der Kälte schwer lösliche chromsaure Zink z. B
grosser Leichtigkeit in der Hitze; während chromsaures
viel schwieriger gelöst wird. Von diesen Thatsachen aus
man Chromgelb fixiren, indem man eine aus Bleicitrat, Am
Zinkchromat zusammengesetzte Farbe der Einwirkung
aussetzt, und erhält man hierbei ein Gelb von ungefähr d
dität wie das auf dem Wege des Färbens erhaltene. Unter
des Dampfes lösen sich Bleicitrat und Zinkchromat im Am
geben alsdann durch doppelte Umsetzung Zinkcitrat und
haftendes Bleichromat.

H. Schmid[2]) hat die Frage der Chromgelbfix
falls zu lösen versucht. Er hat gezeigt, dass sich der chro
mit grosser Leichtigkeit mit dem salpetersauren Blei umse
$+ PbN_2O_6 = BaN_2O_6 + PbCrO_4$. Schon beim Erhitzen
rohr findet diese Umwandlung statt. Man braucht also nur
Gemenge von Baryumchromat (erhalten durch Fällung von
Kaliumbichromat mit Chlorbaryum) und Bleinitrat aufzu
dem Dämpfen zu unterwerfen, um auf der Faser Gelb zu fix
lich bietet diese Art der Zersetzung nicht das Ideal einer
Befestigung, indem ja der eine der beiden Stoffe sich in
Zustand in der Farbe befindet. Wendet man jedoch ge
trirte und wohl gemischte Farben an, so erhält man ein sa
Seifen widerstehendes Dampfgelb:

250 Grm. Traganthschleim, 200 Grm. im Liter

Säure leicht verlierend, den Ueberschuss von Bleioxyd liefert, der zur Bildung des basisch chromsauren Bleis erforderlich ist. Hierbei kommt zu Statten, dass Gemenge von Bleinitrat und -acetat ungleich löslicher sind, wie jedes der beiden Salze vereinzelt. Ein ziemlich rothes Chromorange wird hervorgebracht mit Dampforange:

500 Grm.	Tragauthschleim, 200 Grm. im Liter
500 „	Bleinitrat
750 „	Bleiacetat (krystall. Bleizucker)
1400 „	Baryumchromat, 50proc.

Aendert man die Menge des Bleizuckers von 750 Grm., 500 bis 250 Grm., so erhält man je mehr, je gelbere Töne. Bleiacetat allein setzt sich, wie vorauszusehen, kaum mit Baryumchromat um. Die Orangefarben halten sich viel besser wie die Chromgelbfarben. Die letztern sind am Tage ihrer Bereitung zu verdrucken, indem nach Verlauf einiger Zeit die oben erwähnte Umsetzung sich schon im Farbengemisch vollzieht. —

Herstellung von getüpfelten oder gesprenkelten Effecten auf Calico[1]). Man sättigt Sand oder einen ähnlichen körnigen unlöslichen Körper mit dem betreffenden Farbstoff und trocknet. Diesen Sand bringt man für sich allein oder mit anderm anders gefärbten zusammen auf das feuchte Gewebe, das nöthigenfalls gebeizt ist. Die Farben werden auf die beim Calicodruck gewöhnliche Weise reservirt oder geätzt.

Während man nach K. Oehler[2]) beim Färben von Baumwolle mit Aethylenblau zur Erzielung dunkler Töne ungebleichtes Garn verwendet, ist es empfehlenswerth, das für zartere Blautöne bestimmte Material vorher zu bleichen. Zu diesem Zwecke wird das Garn mit Wasser abgekocht, gespült und nach dem Abwinden in eine kalte Lösung von übermangansaurem Kalium (etwa 1 Proc. vom Gewichte des Garnes) gebracht. Nach $^1/_2$ bis 1stündigem Umziehen wird das Garn weitere 3 Stunden im Bade belassen, durch Wasser gezogen und hierauf in eine Lösung von Schwefligsäure oder ein mit 1,5 Proc. Schwefelsäure versetztes Bad von etwa 4 bis 5 Proc. Bisulfit gebracht und darin unter zeitweiligem Umziehen 2 bis 3 Stunden lang belassen. Dann wird sehr gut gewaschen. Nach so durchgeführter Bleichung wird das vorher scharf abgewundene Garn mit Tannin oder Gallus gebeizt. Für hellere Töne genügen 3 bis 4 Proc., für dunklere 5 bis 10 Proc. Tannin oder dem entsprechend Gallus. Man beizt 1 Stunde lang bei 60 bis 70°, windet scharf ab und bringt noch in eine Lösung von 3 bis 5 Proc. Brechweinstein. Nach 15 bis 20 Minuten wird herausgenommen, durch kaltes Wasser gezogen und scharf abgewunden. Der Brechweinstein kann durch essigsaures Zink ersetzt werden und zwar in Form eines Gemisches von etwa 10 Proc. reinem Zinkvitriol mit etwa 5 Proc. essig-

1) Engl. Patent Sansone 1881 Nr. 2689.
2) Centralbl. f. Textilindustrie 1882; Industriebl. 1882 S. 156.

saurem Natron. Doch erhält man auf diese Weise etwas röthlichere Nüancen als mit Brechweinstein. Hierauf wird mit Aethylenblau ausgefärbt. Man geht mit wenig Farbstoff kalt ein, steigert unter allmählichem Zusatz der Farbstofflösung innerhalb 1 Stunde auf etwa 80° und behandelt bis zur Erschöpfung des Bades. Will man ganz dunkle Töne erzielen, so beizt man das ungebleichte Garn heiss mit 20 bis 30 Proc. Sumach mehrere Stunden, windet stark ab und bringt dasselbe in ein kaltes Bad von 10 Proc. Eisenvitriol und 2 Proc. Schlemmkreide. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$stündigem Umziehen wird das Garn gespült und kann in Aethylenblau, wie oben angegeben, ausgefärbt werden. Ganz besonders satte und brillante Nüancen erhält man ferner, wenn man das Garn vor dem Beizen mit Gerbstoffen mit einer Lösung von 125 Raumth. Türkischrothöl, 30 bis 50 Th. Salmiakgeist und 2000 Th. Wasser behandelt und nachher trocknet. Wünscht man, dass das Blau einen grünlichen Stich bekommt, so hat man nur nöthig, das aus dem Aethylenblaubade kommende Garn nach dem Erkalten auf ein kaltes Bad von doppelt chromsaurem Kali, 20 Grm. im Liter, zu nehmen und nach 2 bis 3 Minuten langem Behandeln gut zu spülen. — Specielle Vorschriften für Färberei und Druckerei geben die bekannten Fachzeitschriften[1].

Herstellung gemusterter Gewebe. A. L. Pollet in Roubaix (D. R. P. Nr. 18 104) webt den Stoff aus vegetabilischem und animalischem Faserstoff und zerstört zur Erzielung neuer Wirkungen durch das eigenartige Stoffansehen die Pflanzenfasern durch Carbonisiren. Hierbei ist es ganz gleichgültig, ob beim Weben diese letzteren Fasern gebleicht und die Wolle gefärbt oder beide Fasermaterialien roh Verwendung fanden; ebenso ist es gleich, wie die Fadenlagen combinirt wurden.

Die Plüschfärberei wird kurz besprochen[2].

Farbeneinpressungen auf Sammt. Nach H. Heynen in Crefeld (D. R. P. Nr. 16 663) wird der Sammtflor mit Braunbier getränkt, dann geschmeidig gemacht, die Rückseite desselben mit einem Leimappret versehen und das Stück durch die Gaufrirmaschine geführt, nachdem Gold-, Silber- oder Farbstoff aufgestreut ist. — M. Mengers in Berlin (D. R. P. Nr. 18 971) beschreibt Neuerungen an Maschinen zum Reinigen, Färben und Waschen von sammetartigen Geweben.

Die Reinigung, Färberei und Appretur der Turnertuche beschreibt A. Herzog[3].

An den für den Buntdruck bisher gebräuchlichen Gummihaut-Pantographen von Seitz hat C. Pieper in Altona (*D. R. P. Nr. 18 594) eine Neuerung angebracht, welche ein bequemeres und rascheres Handhaben des Apparates erlaubt. Während bisher die Ränder der

1) Textile Colorist (Philadelphia 1882) u. a.
2) Färberzeit. 1882 S. 456.
3) Centralbl. f. Textilindustrie 1882 S. 853.

Gummihaut durch eine grosse Zahl von Schrauben festgehalten wurden, deren Lösung umständlich ist, wendet Pieper zu diesem Zwecke ebenso viele Federklammern an, welche durch einen einfachen Fingerdruck gelöst werden können. — A. Becker in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 16 423) beschreibt ein Rührwerk für Färbemaschinen.

Bei der Garnfärbemaschine von P. Jorissen in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 19 937) erhält das Garn ausser der Bewegung in verticaler Richtung durch Drehung der Walzen eine Bewegung in horizontaler Richtung durch ein hin- und herbewegtes Rührwerk, dessen Querschaufeln behufs Erzielung einer grösseren Wirkung geschützt und zwischen einer Heizschlange durchgeführt sind. — Entsprechende Apparate wurden ferner angegeben von J. Conlong in Manchester (*D. R. P. Nr. 17 641), — E. Boden in Manchester (*D. R. P. Nr. 19 758), — J. B. Straub in Mühlhausen (*D. R. P. Nr. 18 582) und J. Balster in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 18 956).

Das Lüstriren, Glätten oder Glänzen ist eine Vollendungsarbeit für Textilerzeugnisse und bezweckt in erster Linie, diesen Waaren ein besseres Aussehen zu geben, andererseits auch dieselben für gewisse Verbrauchszwecke geeigneter zu machen. Von bedeutender Wichtigkeit ist dasselbe für die Herstellung von Nähzwirnen und Eisengarnen. Dem Lüstriren geht entweder ein Dämpfen der Waare, oder eine Behandlung derselben mit Glanz erzeugenden Stoffen voraus. Die Appreturstoffe richten sich in ihrer Zusammensetzung nach den zu glänzenden Materialien und dem Grade des verlangten Glanzes und bestehen im Wesentlichen aus Stärke, Wachs, Seife, Oel, Fett, Gummi, denen noch verschiedenartige Füll- oder Deckmittel, wie Thonerde, Chinaclay, Magnesia und andere Mineralstoffe, beigemengt werden. Die appretirten Stoffe werden in noch feuchtem Zustand in Lüstrirmaschinen gebracht und durch Druck, Reibung und Wärme der Glanz erzeugt. — Neuere Lüstrirmaschinen für Garne und Gewebe werden beschrieben[1]), desgleichen Maschinen für Appretur und Färberei[2]).

Die Maschine zum Tränken von Geweben mit Appreturmasse der Compagnie Générale de Teinturerie in Paris (D. R. P. Nr. 19 993) besteht im wesentlichen aus dem Behälter *a* (Fig. 238) mit der losen Walze *b*, den Führungswalzen *c* und dem Winkelapparat mit abnehmbaren Walzen *dd*.

Fig. 238.



Diese Walzen *dd* sind in den Traversen *e* herausnehmbar gelagert und werden durch Klappen *f* gehalten, welche scharnierartig an den Tra-

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *292; 246 S. *317.
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *370.

versen *e* befestigt sind und durch Flügelmuttern *g* fixirt werden können. Eine Drehung der Mutter *g* um 90° gestattet ein Aufheben der Klappen *f* und eine Entfernung der Walzen *dd* aus den Traversen. — Eine Appreturmaschine für Sammet construirte J. Worral in Ortsall (*D. R. P. Nr. 18591).

Zur Herstellung von Präparaten, welche das Albumin für Zwecke der Fixirung von Farbstoffen auf der Faser ersetzen, werden nach J. Hofmeier in Prag (D. R. P. Nr. 18231) pflanzliche oder thierische Eiweissstoffe durch Einwirkung verdünnter Säuren in Peptone oder durch Kochen mit verdünnten Alkalilösungen in Proteïnate umgewandelt, welche mit etwa 5 Proc. eines Calcium- oder Magnesiumsalzes nebst etwas Kochsalz oder Kaliumsulfat versetzt werden. Um durch Verdampfen der Eiweisslösungen bei 35 bis 40° einen wasserlöslichen Rückstand zu erhalten, dessen Eiweiss beim Dämpfen gerinnt, werden den Lösungen Salze zugesetzt, welche bei Gegenwart schwach alkalischer Stoffe, wie es das Proteïnalkali ist, in höherer Temperatur sich so zersetzen, dass Säure frei wird, oder die Basicität der vorhandenen Säuren sich erhöht. Diese neutralisirt dann das Alkali der Proteïnverbindung und bewirkt das Gerinnen des Eiweiss. Als solche Verbindungen werden genannt die organischen Sulfosäuren, die sauren Aether der Schwefelsäuren, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, die Salze der Meta- und Pyrophosphorsäure, die sauren Borate u. a. Besonders wird die Anwendung von 0,5 bis 2 Proc. glycerinschwefelsaurem Kalium oder Calcium empfohlen, nebst Zusatz von 6 bis 7 Proc. Kochsalz. Auch Thonerde-, Zink- und Barytsalze können angewendet werden (vgl. S. 1000).

Ueberziehen von Geweben mit belichtetem Chromleim. Nach J. Wolff in Mannheim (*D. R. P. Nr. 18640) wird das Gewebe auf einer Seite mit einer Schicht Chromleim überzogen und dann theilweise der Wirkung aktinischer Lichtstrahlen ausgesetzt. Zu diesem Zweck lässt man das Gewebe über einen von innen belichteten Glascylinder gehen, auf dessen Aussenseite die transparenten Negative oder offenen Muster befestigt sind. Der nicht vom Lichte getroffene, löslich gebliebene Chromleim wird durch Auswaschen entfernt. Es soll dadurch ermöglicht werden, den Stoff mit Wollfarbstoffen zu färben und färbige Drucke durch völliges oder stellenweises Animalisiren und Belichten der Faser herzustellen.

Zum Verzinnen von Geweben und Papier soll man auf das zu verzinnende Leinen- und Baumwollgewebe mit Eiweisslösung verriebenes gepulvertes Zink mittels Pinsel aufstreichen. Nun wird getrocknet, das Zink durch Behandlung mit Dampf auf der Faser befestigt, worauf man diese in eine Lösung von Zinnchlorid eintaucht. Hat sich das Zinn auf der Faser niedergeschlagen, so wird das Gewebe oder Papier mit Wasser gewaschen, getrocknet und gepresst [1]).

Die cyprischen Goldfäden bestehen nach W. v. Miller und

---

1) Chemist Journ. 1882 S. 368.

Harz[1]) aus vergoldeten Streifchen, die um eine Seele von Leinen gesponnen sind. Dieselben wurden gewonnen, indem man Gold oder Silber in Blattform auf die angefeuchtete äusserst dünne Haut der Schaf- und Schweinsdärme legte, diese dann in Lamellen von 0,5 bis 1,5 Millim. schnitt und über eine Seele von Leinen verspann. — Die Gesetze der Harmonie der Farben bespricht eingehend R. Rosenstiehl[2]).

Papier.

Apparate zur Herstellung von Holzschliff wurden angegeben von F. H. R. v. Gersheim in Sachsenhof (*D. R. P. Nr. 16 584), — G. Werner in Teisnach (*D. R. P. Nr. 19 913), — F. Büttner in Weissenborn (*D. R. P. Nr. 19 340), — C. Freitag in Antonsthal (*D. R. P. Nr. 20 141), — F. Angermair in Ravensburg (*D. R. P. Nr. 20 140) u. A.[3]).

Herstellung von braunem und weissem Holzstoff. Während brauner Holzstoff aus gedämpftem Holz unter Anwendung von Schleifapparaten mit verhältnissmässig grossem Kraftaufwand hergestellt wird, verfahren Ed. Rasch in Hudiksvall und E. Kirchner in Aschaffenburg (D. R. P. Nr. 18 447) in folgender Weise: Nach dem wie früher stattfindenden Dämpfen der Holzklötze werden letztere auf einer Holzhackmaschine in saubohnengrosse Stückchen zerkleinert, dann auf Kollergängen zerquetscht oder vorzerfasert und schliesslich auf einem Centrifugalholländer fertig zerfasert. Das so erhaltene Fabrikat soll für Pappen und grobe Packpapiersorten direkt verwendbar sein; für bessere Sorten kann man dasselbe auf bekannten Apparaten sortiren. Als Vortheile dieses Verfahrens werden angegeben, dass an Betriebskraft gespart und die Faser des Holzes länger, aufgeschlossener und geschmeidiger erhalten wird als bei den älteren Verfahren, wo das Schleifen die hauptsächlichste mechanische Operation ist. Das gleiche Verfahren soll auch zur Herstellung von weissem Stoff direkt aus Holz verwendbar sein (D. R. P. Nr. 19 192).

R. Mitscherlich[4]) macht nähere Mittheilungen über sein Verfahren zur Herstellung von Holzstoff mit Calciumbisulfit (D. R. P. Nr. 4 179). Das in Stücken zerkleinerte Holz wird in einen stehenden, innen verbleiten, eisernen Kessel gefüllt. Man lässt $^{1}/_{2}$ Stunde lang Dampf eintreten, das Condensationswasser aber abfliessen, schliesst das Dampfventil und lässt nun ein Gemisch eintreten von 10 Kilogrm. schwefligsaurem Kalk, 10 Liter Salzsäure und 200 Liter Wasser für je 50 Kilogrm. Holz. Man erhitzt 8 Stunden lang auf 110° und zerkleinert das Holz zwischen Walzen oder auf einem Kollergang. Kommt

1) Centralbl. f. Textilindustrie 1882 S. 706.
2) Bullet. de Mulhouse 1882 S. *165.
3) Dingl. polyt. Journ. 247 S. *412.
4) Deutsche Allgem. polyt. Zeit. 9 S. 553.

es hauptsächlich darauf an, einen für die Papierfabrikation werthvollen Stoff zu erhalten, so dass eine eigentliche Bleichung überflüssig ist, so nimmt man weisse, möglichst harzfreie Hölzer, wie Pappeln, Weiden, Linden u. dgl., und erhält am reinsten die Eiweiss- und Gummistoffe der incrustirenden Substanz in Lösung. Handelt es sich weniger um die Farbe als um ein starkes Papier, so wendet man Fichtenholz an und erhält vornehmlich die Harzstoffe in Lösung. Eichenholz kommt speciell zur Gewinnung von Gerbsäure in Anwendung, nur geht man mit der Temperatur auf etwa 114° und meidet alles Eisen an den Apparaten. Um eine grössere Concentrirung zu erreichen, kann man die schon gebrauchte Lauge zur Kochung neuen Holzes wiederholt anwenden. Die in der Lauge befindlichen Chemikalien hindern nicht den Gerbprocess, sondern befördern eher denselben. Durch Zusatz von Eisenvitriol zur Lauge erhält man ohne jedes weitere Mittel eine brauchbare Tinte, da klebende Stoffe schon hinreichend vorhanden sind.

Nach Angaben eines Papierfabrikanten [1]) bezieht man den nach Mitscherlich'schem Verfahren hergestellten Holzstoff meistens ungebleicht, weil er gebleicht zu theuer wird. In diesem ungebleichten Zustand ist er zwar erheblich weisser als geschliffenes Holz, aber doch noch so grau, dass er sich nicht für Papiere eignet, an welche in Bezug auf Weisse höhere Ansprüche gemacht werden. Dagegen hat er die Eigenschaft, sich nach allen Richtungen hin gut zu verfilzen, und zwar besser als mit Natronkochung dargestellter Holzzellstoff, dessen Faser etwas steif ist. Wegen seiner mangelhaften Weisse eignet er sich kaum zu gutem Zeitungsdruck, wohl aber zu solchem von zweiter Qualität und zu Conceptpapieren. Vom Bleichen ist abzusehen, weil er dann mindestens so theuer wird wie mit Natron erkochter Holzzellstoff.

W. Springer in London (Engl. P. 1882 Nr. 1445) will zur Gewinnung von Zellstoff Seepflanzen gähren lassen, dann auswaschen, warm mit einer 1 bis 5 Proc. Alkali und 1 bis 2 Proc. Seife haltigen Lösung behandeln, schliesslich mit Chlor bleichen.

Eisenfänger für Papierstoffleitungen. K. M. Burnett (Am. P. Nr. 258 710) schlägt vor, den fertigen Stoff, bevor er zur Papiermaschine oder zum Knotenfänger gelangt, durch einen Eisenfänger gehen zu lassen, in welchem alle Stahl- und Eisentheilchen unter Zuhilfenahme von Magneten festgehalten werden können. Der Erfinder benutzt zu diesem Zwecke einen flachen breiten Kasten, durch welchen der Stoff mit nicht zu grosser Geschwindigkeit fliesst. Quer zur Richtung des Durchflusses sind hinter einander eine Reihe von Stäben angebracht und über jeden dieser Stäbe sind gewöhnliche Hufeisenmagnete gehängt; letztere reichen mit den Spitzen bis beinahe auf den Boden des Kastens und sind so dicht gestellt, dass vorbei gleitende Eisentheilchen mit Sicherheit vom nächsten Magneten angezogen werden. Der Kasten ist ausserdem noch mit einem rauhen Boden versehen oder hat hier eine

1) Papierzeit. 1882 S. 278.

Anzahl Querleisten, um etwaige andere schwere Körper auch zurückzuhalten. Die Magneten sind von Zeit zu Zeit herauszunehmen und zu reinigen [1]).

Nach weiteren Mittheilungen über die Hydrocellulose (vgl. J. 1879. 1099) von A. Girard [2]) wird zur Herstellung derselben Baumwolle 12 Stunden lang bei 15° in Schwefelsäure von 1,453 sp. Gew. gelegt, dann gut ausgewaschen. Auch in einem Strome von feuchtem Chlorwasserstoff geht Baumwolle in Hydrocellulose über, nicht aber in trockenem Chlorwasserstoff. Bei der Bildung von Hydrocellulose verliert die Faser etwa 10 Proc. an Gewicht, anscheinend durch Bildung von Glycose. Bei Temperaturen über 40° oxydirt sich Hydrocellulose leicht unter Gelbfärbung.

Vereinigung von Gewebe mit Pergamentpapier. Nach G. Sachsenröder in Bremen (D. R. P. Nr. 20842) wird das Gewebe auf das aus dem Pergamentirbade tretende Papier geleitet, geht mit ihm durch Druckwalzen und dann in das Wasserbad.

Herstellung von Pauspapier und Pausleinen. Nach W. Th. Harvay in London (D. R. P. Nr. 17789) wird das Papier mit gekochtem Leinöl behandelt und nach Entfernung der überschüssigen Oeltheile mittels Benzin in einem Chlorbade gewaschen, dann nach dem Trocknen nochmals mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Leinen wird zunächst mit einem Stärkeüberzug versehen, dann Leinöl und Benzin aufgetragen, schliesslich zwischen polirten Walzen geglättet.

Herstellung von Sicherheitspapier. Um die Aenderung von mit Tinte hergestellten Schriftzeichen mittels Säuren u. dgl. zu verhindern, soll nach Ch. Skipper und East in London (D. R. P. Nr. 17014) dem Papierstoff ein Gemisch von Schwefelzink und kohlensaurem Blei zugesetzt oder das fertige Papier damit bedruckt werden (vergl. J. 1881. 893).

Leuchtendes Papier. Zur Herstellung eines wasserdichten, im Dunkeln leuchtenden Papieres wird ein Gemisch empfohlen aus 10 Th. Wasser, 40 Th. Papierganzzeug, 10 Th. phosphoresirendem Pulver, 1 Th. Gelatine und 1 Th. dichromsaurem Kalium [3]).

E. Hoyer (D. R. P. Nr. 20382) construirte einen Apparat zur Prüfung der Festigkeit und Dehnung von Papier u. dgl. Auf einem schmalen hölzernen Brette U (Fig. 239 u. 240 S. 1010) befinden sich 4 kleine feste Ständer G, O, R und C. In dem Ständer G ist die mit einer Schraubenmutter versehene Achse eines Handrades H so gelagert, dass sie sich drehen, aber nicht in der Längenrichtung verschieben kann. Durch Drehung des Handrades wird daher die Schraube S bewegt; letztere ist mittels einer im Grundriss sichtbaren Stange mit der Querplatte F verbunden, welche sich gegen die Dynamometerfeder E legt und von den zwei runden Stangen b getragen wird, die auf dem Ständer O

1) Papierzeit. 1882 S. 936.
2) Annal. de Chim. et de Phys. 24 S. 337.
3) Papierzeit. 1882 S. 1312.

in Führungen ruhen. An diesen 2 Stangen *b* sitzen nun die beiden Querstücke *a* und *d* fest, wovon sich *d* ebenfalls gegen die Dynamometerfeder *E* legt, während *a* zunächst zur Aufnahme der Klemme *A* dient, in welche das eine Ende des Papierstreifens *N* eingespannt wird. Zum Einspannen des anderen Papierendes dient eine zweite Klemme A_1, an der Stange *B* sitzend, welche in dem Ständer *C* je nach der Länge des

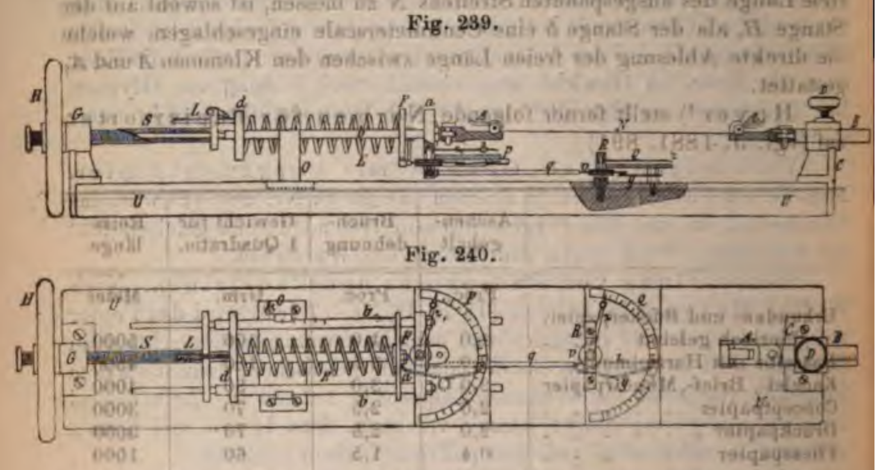


Fig. 239.

Fig. 240.

Probestreifens verschoben und durch die Klemmschraube *D* festgestellt werden kann. Ist nun ein Streifen in die Klemmen *A* und A_1 eingespannt und wird dann das Handrad *H* rechts gedreht, so wird durch die Spannung des Streifens die Dynamometerfeder *E* zusammengedrückt und zwar proportional der Grösse der Spannung, welche der Probestreifen bis zum Bruch der letzteren aushält. Die Länge, um welche sich hierbei die Federenden nähern, entspricht der zum Zerreissen erforderlichen Kraft. Ferner ist leicht zu erkennen, dass die Bewegung, welche das Querstück *a* ausführt, genau die dem Zerreissen vorausgehende Dehnung (Bruchdehnung) des Probestückes *N* ist. Um nun diese beiden Grössen (Zusammendrückung der Feder *E* und Entfernung der beiden Klemmen *A*, A_1 von einander) genau zu bestimmen, werden sie auf den zwei Bogenscalen *P* und *Q* durch zwei Zeiger in vielfacher Vergrösserung angegeben. Hiezu dient für beide ein fast gleicher Apparat, wovon der die Dehnung angebende in dem Ständer *R* angebracht ist. Er besteht aus einer kleinen vertikalen Achse, die oben einen Zeiger *z* und unten eine Rolle *v* trägt. Um diese Rolle läuft eine in dem federnden Bogen *y* gespannte Saite *i*, die von dem Stängelchen *q* mitgenommen wird, welches an dem Querstück *a* festsitzt. Dadurch wird die Bewegung von *a* auf den Zeiger übertragen und von diesem auf der Scale *Q* nach ganzen und halben Millimetern angezeigt. In gleicher Weise erfolgt die Uebersetzung von der gegen die Feder *E* sich legenden Platte *F* auf den Zeiger z_1 der Scale *P*, welche die Bewegung der Feder in entsprechenden Kilogrammen

markirt. Eine bei L angebrachte Sperrvorrichtung verhindert das plötzliche Zusammenschnellen der Feder nach dem Bruch des Probestückes. Die Scalen P und Q bilden verschiebbare Platten aus mattem Glase, auf welchem sich mit dem Bleistift die Stellung des Zeigers leicht markiren lässt, um dadurch sofort den mittleren Werth mehrerer auf einander folgender Prüfungen zu bestimmen und zu notiren. Um die freie Länge des ausgespannten Streifens N zu messen, ist sowohl auf der Stange B, als der Stange b eine Centimeterscale eingeschlagen, welche die direkte Ablesung der freien Länge zwischen den Klemmen A und A_1 gestattet.

Hoyer[1]) stellt ferner folgende Normen für Papiersorten auf (vgl. J. 1881. 891):

	Aschen-gehalt	Bruch-dehnung	Gewicht für 1 Quadratm.	Reiss-länge
	Proc.	Proc.	Grm.	Meter
Urkunden- und Bücherpapier, thierisch geleimt . . .	1,0	4,0	100	5000
Dasselbe mit Harzleimung .	2,0	3,5	100	4500
Kanzlei-, Brief-, Mundirpapier	2,0	3,0	90	4000
Conceptpapier	2,0	2,5	70	3000
Druckpapier	2,0	2,5	70	3000
Fliesspapier	0,4	1,5	60	1000

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass zu der vorliegenden Druckschrift 10 verschiedene Papiersorten verwendet sind, deren Zusammensetzung auf der ersten Seite jedes Halbbogens angegeben ist, um zu zeigen, dass nicht immer der innere Gehalt des Papieres der äusseren bestechlichen Beschaffenheit entspricht.

Die Elasticität des Papieres untersuchte Hartig[2]).

Ueber die sauere Reaction mancher Papiersorten stellte Feichtinger[3]) Versuche an und fand, dass alle Papiersorten mit Harzleimung mehr oder weniger sauer reagirten, nicht aber Papiere mit thierischer Leimung. Da ein Auszug der ersteren mit 90procentigem Weingeist durch Chlorbaryum gefällt wurde, so nimmt Feichtinger an, die Papiere mit Harzleimung enthielten freie Schwefelsäure, welche die Haltbarkeit des Papieres beeintächtige. — Nach Haerlin[4]) sind die geleimten Maschinenpapiere fast alle mit Harzleimung versehen und

1) Egbert Hoyer: Das Papier, seine Beschaffenheit und deren Prüfung. 54 S. in gr. 8. Mit 3 Tafeln mikroskopischer Abbildungen der Papierfasern und der verschiedenen Dicken- und Festigkeitsmesser. Preis 4 M. (München 1882. Th. Ackermann.)

2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *368.

3) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 174.

4) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 195.

zeigen mehr oder weniger Neigung, Lackmus zu röthen. Die nahe liegende Ursache dieses Verhaltens ist die Anwendung schwefelsaurer Thonerde zur Fixirung des Harzleimes. Hartes Fabrikationswasser erfordert grossen Ueberschuss an schwefelsaurer Thonerde und darum röthen die Papiere einer Fabrik mit hartem Wasser Lackmus stärker, während die mit weichem reinerem Wasser hergestellten Papiere wenig oder gar nicht sauer reagiren. Der Umstand, dass auch 90procentiger Weingeist nach 2tägiger Berührung mit Papier sauer reagirte, rührt daher, dass schwefelsaure Thonerde in Weingeist etwas löslich ist. Es ist demnach durchaus nicht festgestellt, dass die Proben Feichtinger's freie Schwefelsäure enthielten, und rührte die Reaction ohne Zweifel von schwefelsaurer Thonerde her. Diese röthet Lackmus in neutralem Zustande stark, hat aber nicht die Eigenschaft freier Schwefelsäure; denn sie kommt in Jutesäcken in Handel und wird unbeschadet der letzteren lange darin aufbewahrt, wogegen sie im Papier selbst bei Anwendung grossen Ueberschusses immerhin in ausserordentlicher Verdünnung bezieh. nur spurweise vorhanden sein kann.

Weitere Versuche von Feichtinger[1]) ergaben, das neutrale schwefelsaure Thonerde in Aether unlöslich ist, der Rückstand des Aetherauszuges der Papiere mit Harzleimung aber sauer reagirt, und der alkoholische Auszug des Papieres die bekannte Reaction mit Blauholzabkochung (J. 1867, 270) gibt. — Trotzdem bestreitet Haerlin[2]) die Gegenwart freier Schwefelsäure, weil die gegenwärtig allgemein angewendete Methode, Papiere vegetabilisch zu leimen, das Vorkommen von freier Schwefelsäure in Papier unmöglich macht. Diese Methode besteht darin, dass Harzseife, hergestellt durch Auflösen von Harz in Natronlauge, in verdünnter Lösung dem Papierbrei zugesetzt und mit neutraler schwefelsaurer Thonerde auf die Papierfaser ausgefällt wird. Es ist der Niederschlag von Thonerde in Verbindung mit Harz, welcher die Leimung bedingt. Bei Gegenwart irgend einer freien Mineralsäure wird nur Harz, nicht aber Thonerde ausgeschieden und ein derartig behandeltes Papier ist nicht geleimt, wohl aber von durchscheinenden Harztheilen durchsetzt, so dass es weder zum Schreiben, noch zum Drucken zu verwenden ist. Da hiernach eine gute Leimung nur dann bewerkstelligt werden kann, wenn die entschieden alkalische Harzlösung mit neutraler, nicht saurer, schwefelsaurer Thonerde in Berührung kommt, so kann gerade eine gute Leimung als Beweis dienen, dass keine schwefelsaure Thonerde, welche freie Schwefelsäure enthielt, verwendet wurde.

Tinte und Photographie.

Die Herstellung einer guten, billigen Schreibtinte geschieht nach folgender Vorschrift:

1) Dingl. polyt. Journ. 247 S. 218.
2) Dingl. polyt. Journ. 247 S. 382.

Französisches Campecheholzextract .	100 Th.
Kalkwasser	800
Phenol	3
Salzsäure	25
Arabisches Gummi	30
Dichromsaures Kalium	3

Zunächst wird das Blauholzextract mit dem Kalkwasser auf dem Dampfbade unter öfterem Umrühren oder Schütteln gelöst, hierauf die Carbolsäure und Salzsäure zugesetzt, wobei die rothe Farbe in eine braungelbe übergeht, abermals 1/2 Stunde auf dem Dampfbade erhitzt und zum ruhigen Absetzen bei Seite gestellt. Nach dem Erkalten hat man die Flüssigkeit zu coliren oder zu filtriren, das arabische Gummi und rothe chromsaure Kali, jedes für sich in der entsprechenden Menge Wasser gelöst, und noch so viel Wasser zuzumischen, dass das Gesammtgewicht 1800 Th. beträgt. Die erhaltene Tinte schreibt schön roth, geht aber bald in Schwarz über[1]).

Bei dem Verfahren zur Vervielfältigung von Autographien und Drucksachen von J. Magne in Paris (D. R. P. Nr. 17515) werden zur Herstellung des Originales Tinten oder Farbstifte benutzt. Die Tinten bestehen aus einer Lösung von Firniss, doppeltchromsauren Salzen, Blutlaugensalz und einem Farbstoff. Die Farbstifte werden aus Paraffin und Kienruss hergestellt. Das Original wird mit angesäuertem verdünntem Alkohol getränkt, mit fetter Druckfarbe eingeschwärzt und auf Stein etc. übertragen. — Zum Uebertragen von Zeichnungen wird nach J. Matthew-Moss in Patricroft, England (D. R. P. Nr. 20862) die Zeichnung durch Lichtdruck auf ein mit Gelatine überzogenes und mit Kaliumbichromat lichtempfindlich gemachtes Stück Papier oder Kattun hergestellt. Hierauf lässt man die unverändert gebliebenen Stellen der Gelatine durch Befeuchten aufquellen. Die aufgequollenen Theile werden mit Druckfarbe versehen und auf die zu ätzende Fläche umgedruckt.

Zur Herstellung von Collodiumwolle hat Vieille[2]) Baumwolle bei 11° mit der 100 bis 150fachen Gewichtsmenge Salpetersäure verschiedener Concentration behandelt. Das Ende der Nitrification wurde mit einer Lösung von Jod in Jodkalium bestimmt, welche die nicht angegriffene Baumwolle schwarz oder grünlich färbt:

Dichte der Salpetersäure	Zusammensetzung nach Aequivalent	Entwickeltes Stickstoffoxyd Kubikcent.	
1,502	$NO_5 + 1{,}45 HO$	202,1	Das Nitroprodukt sieht aus wie Baumwolle, ist völlig löslich in Essigsäure, sehr wenig in Aetheralkohol.
1,497	—	197,9	
1,496	$NO_5 + 1{,}68 HO$	194,4	Völlig löslich in Essigäther und in Aetheralkohol.
1,492	—	187,3	
1,490	$NO_5 + 1{,}87 HO$	183,7	

1) Industriebl. 1882 S. 253.
2) Compt. rend. 95 S. 132.

Dichte der Salpeter-säure	Zusammen-setzung nach Aequivalent	Entwickeltes Stickstoff-oxyd Kubikcent.	
1,488	$NO_5 + 2{,}07 HO$	165,7	Das Nitroprodukt sieht noch aus wie Baumwolle, bildet mit Essigäther u. Aetheralkohol gelatinöse Massen.
1,483	$NO_5 + 2{,}13 HO$	164,6	
1,476	$NO_5 + 2{,}27 HO$	141,1 / 139,8	Die Baumwolle löst sich in der Säure, die klebrige Lösg. ist durch Wasser fällbar. Das so erhaltene Produkt schwillt in Essigsäure an, ohne sich zu lösen; Aetheralkohol wirkt nicht.
1,472	—	140,0	
1,469	$NO_5 + 2{,}50 HO$	139,7	
1,463	—	128,6	Das leicht zerreibliche Nitroprodukt wird durch Essigäther und Aetheralkohol nicht angegriffen.
1,460	$NO_5 + 2{,}76 HO$	122,7	
1,455	—	115,9	
1,450	$NO_5 + 3{,}08 HO$	108,9	
1,442	—	—	Die Nitrification ist sehr unvollständig.
1,430	—	—	

Die Nitrification mit einer Säure von 1,5 sp. Gew. erfordert nur 2 bis 3 Stunden, die mit Säure von 1,483 sp. Gew. dagegen 120 Stunden. Dabei behält die Baumwolle ihr ursprüngliches Ansehen; mit einer Säure von 1,47 sp. Gew. schwillt sie aber an, löst sich, die dicke durchsichtige Flüssigkeit gibt in Wasser gegossen einen weissen Niederschlag. Säure von 1,469 gibt innerhalb 5 Minuten 134,7 Kubikcentim., in $^1/_2$ Stunde 140,5 Kubikcentim. Stickoxyd, so dass also die Grenze der Nitrification schnell erreicht ist. Bei Anwendung einer Säure von 1,450 spec. Gew. ist die Lösung der Baumwolle nicht mehr mit Wasser fällbar. Das letzte Nitroprodukt, welches man mit Salpetersäure (von 1,45 sp. Gew.) bei 11° erhalten kann, ist die einfach nitrirte Cellulose, welche 108 Kubikcentim. Stickstoffoxyd entwickeln muss. Die obere Grenze der Nitrification erreicht man mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Die damit unter Entwickelung von 210 bis 212 Kubikcentim. Stickoxyd erhaltene Schiessbaumwolle ist löslich in Essigäther, unlöslich in Aetheralkohol. Das Produkt entspricht der Formel $C_{48}H_{29}(NO_4)_{11}O_{40}$ oder $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$, wobei 215 Kubikcentim. Stickstoff entwickelt werden.

Zur Erlangung glänzender Photographien wird nach J. D. Hutinet in Paris (D. R. P. Nr. 18 794) das Papier mit Gelatine oder Eiweisslösung, der Barytweiss oder eine andere weisse Farbe, Seife, Wachs oder eine Auflösung von weissem Gummilack zugesetzt wurde, gedeckt. Nach dem Trocknen wird das so präparirte Papier gewalzt und glänzend gemacht, und schliesslich mit Gelatine-Brom- (Jod oder Chlor-) Silber empfindlich gemacht. Man kann auch umgekehrt verfahren und das Papier zuerst mit der empfindlichen Schicht Gelatine-Bromsilber und nach dem Trocknen derselben mit einer Harzlösung behandeln. Wird das so präparirte Papier belichtet, so gibt es nach der Entwickelung, Abwaschen und Trocknen ein glänzendes Bild.

Füllt man nach F. Hurter in Prospect House, Widnes, Lancashire (*D. R. P. Nr. 18 798) ein sogen. Leslie'sches Differentialthermometer mit einem gefärbten Gas (z. B. mit Stickstofftetroxyd, NO_2) und setzt die eine Kugel des Thermometers dem Lichte aus, während sich

die andere im Dunkeln befindet, oder setzt man die eine Kugel dem weissen Lichte aus, während die andere nur rothe Lichtstrahlen erhält, so findet eine merkliche Erwärmung der dem weissen Lichte ausgesetzten Kugel statt, welche um so grösser ist, je stärker das auf die Kugel scheinende Licht gewählt wird. Alle Stoffe, welche Licht absorbiren, werden dadurch erwärmt und hängt die Temperatur jedes Körpers u. a. auch von der Intensität des Lichtes und der Farbe desselben sowie des Körpers selbst ab. Auf diese Beobachtungen gründet sich der, namentlich für photographische Zwecke bestimmte Lichtmesser, welcher daher nur die Stärke des chemisch wirkenden Theiles der Lichtstrahlen messen soll. Man lässt zu diesem Zweck auf die beiden Kugeln oder Cylinder eines Differentialthermometers Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit einwirken. Dieses Thermometer ist so eingerichtet, dass es die betreffenden Strahlen absorbirt, bezieh. ganz oder theilweise reflectirt. Die sich hierbei ergebende Temperaturdifferenz wird mittels Hebermanometers oder eines anderen Druckmessers bestimmt und damit ein Maass für die Intensität des Lichtes erhalten. Die Gefässe eines solchen Thermometers überkleidet man mit verschiedenen Farbstoffen, oder überzieht sie innen oder aussen mit Lampenruss. Man kann die Thermometergefässe auch mit Untersalpetersäure oder Bromdampf füllen [1].

Zur Herstellung eines empfindlichen Papieres überziehen Morgan und Kidd in Greenwich (Engl. P. 1882 Nr. 2780) das mit Säure ausgezogene und ausgewaschene Papier mit einer Lösung von Gelatine, Gummi und Alaun, welcher Asbest, Talk und Kaolin zugesetzt sind, presst, bestreicht es nochmals mit obiger Flüssigkeit, glättet mit Wachs und überzieht es schliesslich mit einer Bromsilber-Gelatineemulsion. — A. Bertsch in Gundershofen (*D. R. P. Nr. 18 535) construirte eine Maschine zum Präpariren von Lichtpauspapier.

Neuerungen an photographischen Casetten wurden von W. Jahns in Eisleben (D. R. P. Nr. 18 948), — Th. Kötteritsch in Pappendorf (D. R. P. Nr. 20 739) und P. Zschocke in München (*D. R. P. Nr. 16 498) angegeben. Specielle Vorschriften für Photographen geben die bekannten Fachjournale [2].

J. M. Eder [3]) bespricht ausführlich die Heliogravüre in Streichmanier und in Halbtönen.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 247 S. *74.
2) Photograph. Archiv; Photograph. Mittheilungen; Photograph. Correspondenz; Photograph. Wochenblatt.
3) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 154.

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemi

Fette und Schmiermit

Gewinnung von Olivenöl. V.
Frankreich (Oesterr. P. vom 29. Dec. 1880
mittels hydraulischer Presse aus und trennt da
Oel. Die Rückstände werden passend zerkl
Fruchtsteine unversehrt bleiben und getren
hydraulischen Presse einem starken Druck un

Fig. 241.

dampfdicht verschlossen. Durch das Rohr b
eingeführt, bis die Luft ausgetrieben ist,

geschlossen und der Dampfdruck gesteigert wird. Ist so das Fett löslicher gemacht und die Leimbildung eingeleitet, so wird der Dampf abgesperrt, Hahn *p* geöffnet und durch Rohr *d* das Condensationswasser abgelassen, um es in bisheriger Weise zu verwenden. Inzwischen ist der Kessel *B* mit Wasser und Benzin zu gleichen Theilen gefüllt. Nach Schliessung der Hähne *p* und *d* wird Hahn *g* und *i* geöffnet und die Verbindung mit der Vorlage *C* und dem Rückflusskühler *D* hergestellt. Durch Oeffnen der Hähne *q* und *r* entleert sich der Inhalt von *B* in den Apparat *A*; nach Schliessung dieser Hähne wird *B* wieder mit der gleichen Menge Wasser gefüllt. Die untere Wasserschicht im Apparat *A* wird nun durch eine Dampfheizung *c* erwärmt und gibt die Wärme an die obere Benzinschicht ab. Apparat *A* füllt sich dadurch mit Benzindampf, welcher durch das Rohr *s* und die Vorlage *C* in den Rückflusskühler *D* gelangt, nach *A* zurückfliesst und von der Vertheilungsschale *m* aus über die Knochen rieselt. Die nicht völlig verdichteten Dämpfe gehen durch Rohr *l*, treten unter Wasser in *B* ein, aus welchem Apparat die Verbindung mit der äusseren Luft nur durch den kleineren Rückflusskühler *E* stattfindet, welcher den Rest der Gasmengen verdichtet und nach *B* zurückführt. Nachdem in dieser Weise Wasserdampf, Benzindampf und flüssiges Benzin einige Zeit auf die Knochen eingewirkt haben, öffnet man den Hahn *h*, schliesst *g* und lässt die zweite punktirt gezeichnete Rohrlage des Apparates *D* als Kühlschlange wirken. Durch Oeffnung des Hahnes *k* fliesst das Benzin durch das unter Wasser mündende Rohr *n* nach *B*. Durch fortgesetztes Kochen der Flüssigkeiten im Kessel *A* wird alles Benzin ausgetrieben und im Behälter *B* wieder gewonnen. Sobald nur noch Wasser überdestillirt, was bei *C* durch eingesetzte Beobachtungsgläser ersichtlich wird, ist die Entfettung beendet. Es wird durch *d* Wasser und Fett aus *A* abgelassen, das Fett von der für die Leimfabrikation verwendbaren Flüssigkeit getrennt und mit dem Dämpfen und Entleimen der Knochen in herkömmlicher Weise verfahren.

Auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Düngerfabrikanten[1]) in Hannover bemerkte Brauer, das Verfahren von Th. Richters (J. 1881. 910) habe gegenüber dem von Seltsam (J. 1880. 821) die Vortheile, dass das Benzin nicht vor dem Mannloche stehe, wo es leicht feuergefährlich werden könne, dass im Interesse der Leimfabrikation ein Dampfdruck auf die Knochen vermieden würde und dass in dem Doppelapparate die Knochen gleich gedämpft werden könnten. Der Mehrgewinn an Fett betrage nur 3 Proc. und lasse die Patentgebühr viel zu hoch erscheinen. — Hüttner hält die Entfettung der Knochen mittels Benzin namentlich für die Fabrikanten empfehlenswerth, welche Knochenschrot und Mehl, nicht aber Leim herstellen. — Nach Mittheilung von Hiller ergab eine von W. Suhr für die Leimfabrik in Schlieren eingerichtete Knochenentfettungsanlage durchschnittlich 2 Proc.

1) Vergl. Chem. Industrie 1882 S. 182.

Fett mehr als das gewöhnliche Verfahren, dabei aber 0,75 bis 1 Proc. Benzinverlust und einen viel weniger guten Leim, so dass dieses Verfahren wieder aufgegeben wurde. Nach Hiller erhält man auch durch Auskochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure das meiste Fett, so dass eine Mehrausbeute von 4 bis 5 Proc. durch das Benzinverfahren nicht wahrscheinlich ist. — Der zum Patent angemeldete Apparat von Pyrkosch erscheint lediglich als Nachbildung des Extractionsapparates von Hänig u. Reinhard (J. 1880. 749). — Seltsam bestreitet, dass der grössere oder geringere Druck im Apparat auf die Beschaffenheit des Leimes von Einfluss sei; nur die Höhe der Temperatur komme dabei in Betracht und diese übersteige bei seinem Verfahren nicht 100°. Die Silesia sei die einzige von 32 Fabriken, welche das Verfahren wieder aufgegeben habe, eine Angabe, welche Richters bestreitet. Die Mängel der Leimfabrikation bei diesem Verfahren hält er für unbestreitbar.

Um Knochen und Leimgut zu entfetten, sollen diese Stoffe nach E. v. Pöppinghausen in Heiligensee bei Berlin (D. R. P. Nr. 16810) durch Benzin von Fett und Schmutz befreit, dann mit Dampf und Wasser behandelt werden. Der dafür bestimmte Apparat *A* (Fig. 242 u. 243) mit Dampfmantel *B* soll einem Dampfdruck von 6 Atm. widerstehen können. Auf der mit kleinen Löchern versehenen Hohlwelle *D* ist die Siebtrommel *C* befestigt und mit dieser drehbar.

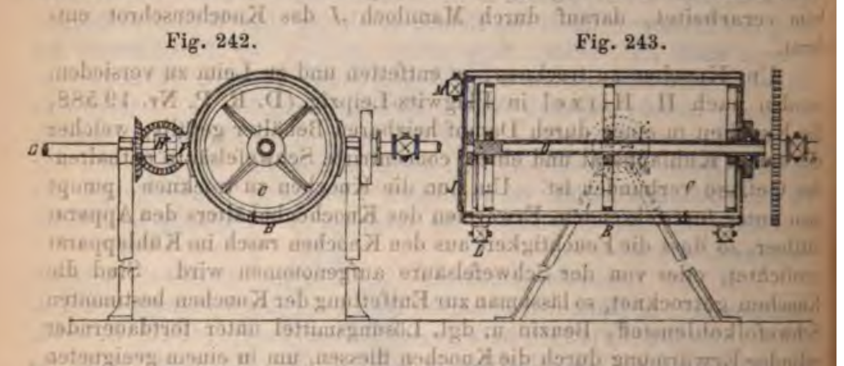


Fig. 242. Fig. 243.

Auf der vorn vierkantigen Welle *G* sitzt der Einrücker *H*, welcher zur Verkupplung gegen das Lager *F* gerückt wird, so dass sich der Apparat derart dreht, dass sich das Mannloch *J* bald oben, bald unten befindet. Durch dieses Mannloch wird nun die Siebtrommel *C* mit zerkleinerten Knochen gefüllt; dann wird *J* fest verschlossen und der Apparat in eine nach dem Hahn *L* hin etwas geneigte Lage gebracht. Durch die Hohlwelle *D* wird nun die nöthige Menge Benzin eingelassen, worauf man die Hohlwelle mit einem Destillationsapparat verbindet. Durch Welle *G* und Räder *x* wird dann die Siebtrommel gedreht, dabei das mit Fett und Schmutz beladene Lösungsmittel durch Hahn *L* zum Destillationsapparat gelassen, dort verdampft und als Dampf durch die Hohlwelle *D*

wieder eingeführt, um es durch das im Mantel *B* befindliche Kühlwasser wieder zu verflüssigen. Sind die Knochen entfettet, so lässt man alles Benzin in den Destillationsapparat ab, schliesst die Hähne *n* und *L* und lässt in den Mantel *B* Wasserdampf von etwa 3 Atm. Spannung eintreten, so dass Benzin und Wasser verdampft durch Hahn *M* zu einem Kühler getrieben werden. Da jede Leimgallerte nach ihrer Auflösung im Wasser durch höhere Temperatur verdorben wird, während die ungelöste Gallerte solche Temperatur sehr wohl vertragen kann, ohne dass die Güte des durch Lösen daraus zu gewinnenden Leimes beeinträchtigt wird, so kommt es bei dem nun vorzunehmenden Dämpfen des Leimgutes darauf an, mit möglichst trockener Masse zu arbeiten; es werden daher durch den Dampf im Mantel *B* die Knochen so lange erwärmt, bis alles Benzin mit Wasser verdampft ist und der nun durch die hohle Welle *D* einströmende Wasserdampf nicht niedergeschlagen werden kann. Der Hahn *M* wird dann geschlossen und nun wird das Leimgut längere Zeit mit durch *D* einströmendem Dampf von höherer Spannung behandelt. Ist so die Leimgallerte zum Lösen mit Wasser vorbereitet, so wird der Dampf nach der Trommel *C* abgesperrt und durch die Hohlwelle *D* Wasser eingespritzt, welches durch den Dampf im Mantel *B* auf fast 100° erwärmt wird. Dabei wird die Trommel *C* langsam gedreht, um durch das warme Wasser die Leimgallerte auszuwaschen. Die Lösung wird durch Hahn *L* abgezogen und in gewöhnlicher Weise zu Tafelleim verarbeitet, darauf durch Mannloch *J* das Knochenschrot entfernt.

Um Knochen zu trocknen, zu entfetten und zu Leim zu versieden, werden nach H. Hirzel in Plagwitz-Leipzig (D. R. P. Nr. 19588) die Knochen in einen durch Dampf heizbaren Behälter gefüllt, welcher mit einem Kühlapparat und einem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Gefässe verbunden ist. Um nun die Knochen zu trocknen, pumpt man unter fortwährendem Erwärmen des Knochenbehälters den Apparat luftleer, so dass die Feuchtigkeit aus den Knochen rasch im Kühlapparat verdichtet, oder von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Sind die Knochen getrocknet, so lässt man zur Entfettung der Knochen bestimmten Schwefelkohlenstoff, Benzin u. dgl. Lösungsmittel unter fortdauernder gelinder Erwärmung durch die Knochen fliessen, um in einem geeigneten Apparate das Lösungsmittel vom Fett abzudestilliren. Zu den im Behälter befindlichen entfetteten Knochen lässt man nun zunächst, um das noch anhaftende Lösungsmittel zu verjagen, einen kräftigen Dampfstrahl treten und verdichtet die entweichenden Dämpfe des Lösungsmittels durch einen besonderen Kühler; hierauf lässt man den direkten Dampf etwas langsamer zuströmen und kühlt den obersten Theil des Knochenbehälters derart ab, dass sich der Dampf oben zu heissem Wasser condensirt, welches den aus den Knochen austretenden Leim auflöst und in den unteren Theil des Apparates führt.

Zur Reinigung von Oel will J. H. Chaudet in Paris (Engl. P. 1881. Nr. 3281) dasselbe mit 2 bis 3 Proc. Natriumbisulfit auf etwa

30^0 erwärmen. — H. O. Schneider in Kö
beschreibt einen Apparat zum Klären von Oe

Untersuchung der Fette. Nach
und A. Geitel[2]) werden zur Bestimmung
40 bis 50 Grm. des Materials in einem mi
Becherglase zuerst 1 Stunde unter zeitweilig
trocknet; dann steigert man die Temperatur
2 Stunden stehen. Der Gewichtsverlust gibt
entweichen auch Spuren von Glycerin, wenn
setzten Palmölen frei im Fett enthalten ist, und
theilweise Zersetzung der Fette entstanden
Fabrikation. — Zur Bestimmung des Sc
man die zur Wasserbestimmung verwendete
wogenes Filter bei 60 bis 70^0, wäscht dassel
und findet in der Gewichtszunahme nach dem
den Schmutzgehalt. Stark zersetzte Fette g
cerin enthalten, dann meist feuchte Filter, di
ringen Glyceringehaltes Wasser anziehen.
kohol kann man denselben Glycerin entziehe
durch Spuren von Farbstoffen gelbbraun gefä
wie z. B. Knochenfett, Seifen, so filtriren di
empfiehlt es sich für solche Fälle, neben de
Aschenbestimmung auszuführen. Auch ist
Extraction mittels Schwefelkohlenstoff gewon
sicht zu nehmen, dass dieselben von Schwefel
dass beim Verarbeiten solcher Schwefel ent
Zinnformen durch Schwefelzinnbildung rauh
Eine Probe auf Schwefelgehalt lässt sich leic
eine aus dem Fett hergestellte Seife, im Falle
gefärbt ist, mit Bleiacetat fällt; in jedem and
Einhängen eines Stückes Silberblech. — Bez
der Fettsäuren und des Glycerins
Spaltungsgleichung der Fette: $C_3H_5(O_2C_nH_{2n}$–
$+ 3C_nH_{2n+1}O_2H$, dass, das Moleculargewic
zeichnet, eine Gewichtsmenge Fett, ausgedrück
Grm., gibt: $3a$ Grm. Fettsäuren und 92 Grm.
nun mit a das mittlere Moleculargewicht der
verschiedenen Fettsäuren, so ergeben sich für d
gehalt, in Procent auf Fett bezogen, die beid
$(3a + 38)$ und $g = 9200 : (3a + 38)$. Di
hält die Werthe für einige bekannte Fetts
glyceride:

---

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *227.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 295.

Triglycerid von	Mol.-Gew. der Fettsäure	Mol.-Gew. der Triglyceride	Ausbeute in Proc. an Fettsäuren f	Ausbeute in Proc. an Glycerin g	a 0,1 Kubikcent. Kali
Stearinsäure . .	284	890	95,73	10,337	95,07
Oelsäure . . .	282	884	95,70	10,408	95,74
Margarinsäure .	270	848	95,52	10,850	100,00
Palmitinsäure .	256	806	95,28	11,415	105,47
Myristinsäure .	228	722	94,47	12,742	114,03
Laurinsäure . .	200	638	94,04	14,420	135,00
Caprinsäure . .	172	594	93,14	15,480	156,99
Capronsäure .	116	386	90,16	23,830	232,7
Buttersäure . .	88	302	87,41	30,464	306,8

Behufs Ermittelung des Faktors a für ein Fett werden 50 Grm. desselben mit 40 Kubikcentim. Kalilauge von 1,4 spec. Gew. und 40 Kubikcentim. Alkohol in bekannter Weise verseift, mit 1 Liter Wasser ungefähr $^3/_4$ Stunden gekocht, mit Schwefelsäure zersetzt und die Fettsäuren nach dem Auswaschen und Trocknen mit einer Kalilauge von bekanntem Gehalt titrirt. Hierfür verwendet man 1 bis 5 Grm., den Rest derselben bewahrt man zur Werthbestimmung der Fettsäuren. Als Kalilauge verwendet man eine derart gestellte, dass 10 Kubikcentim. genau 1 Grm. Margarinsäure, oder 100 Kubikcentim. $= 1000 : 270 =$ 37,037 Kubikcentim. Normalsäure neutralisiren. Bezeichnet man nun mit α die Anzahl von Zehntelkubikcentimeter, welche zur Neutralisation von 1 Grm. irgend welcher Fettsäuren nöthig sind, so ergibt sich zwischen a und α die Beziehung: $a = 270 \times 100 : \alpha$. Um nun den Neutralfettgehalt N zu bestimmen, titrirt man 1 Grm. des getrockneten und filtrirten Fettes, wenn der Neutralfettgehalt wie namentlich bei Talg sehr hoch ist, unter Zufügen von etwas Aether mit obiger Lauge. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten Zehntelkubikcentimeter mit n und nimmt man an, dass sich die verschiedenen Triglyceride gleichmässig zersetzen, so ergibt sich der Gehalt an freien Fettsäuren: $F = 100n : \alpha$, also $N = 100 - (100n : \alpha)$ Proc. auf Fett. Unter Anwendung oben entwickelter Formeln sind dann die allgemeinen Gleichungen für ein Fett vom Neutralfettgehalt N und vom Moleculargewicht der Fettsäuren a folgende:

$$f = \frac{100[1-(n:\alpha)]}{100} \cdot \frac{300a}{3a+38} + 100\frac{n}{\alpha} \text{ und } g = \frac{100[1-(n:\alpha)]}{100} \cdot \frac{9200}{3a+38}.$$

Bei einer grossen Anzahl von Fettsorten aller Herkunft wurde obige Methode angewendet und führte zu folgenden Ergebnissen: Die Molekulargewichte von Talgfettsäuren schwanken zwischen 280 und 274 und zwar so, dass harte Talge mehr an 280 und weiche (wohl Margarinsäure haltige) sich mehr an 274 nähern. Für Palmöle ist das Molekulargewicht annähernd 270, so dass man im Allgemeinen keine zu grossen Fehler begeht, wenn man sowohl für Talge, als für Palmöle und Gemische beider behufs Vergleichung ein für alle Male das Molekulargewicht 270 an-

nimmt; dieses vereinfacht die obige Methode bedeutend; denn dann ist der Neutralfettgehalt $N = 100 - n$ und obige Formeln vereinfachen sich auf:

$$f = 95{,}52 \frac{100-n}{100} + n \text{ Proc. und } g = 10{,}85 \frac{100-n}{100} \text{ Proc.}$$

Bedenkt man nun, dass alle Fette mehr oder weniger 1 bis 1,5 Proc. Albumin oder Cellulose enthalten, welche selbst durch Filtration nicht zu entfernen sind, aber wohl beim Zersetzen der aus ihnen hergestellten Seife mit verdünnter Schwefelsäure als feine graue Haut sichtbar werden, bedenkt man ferner, dass Tripalmitine weniger Fettsäuren als 95,5 Proc., aber mehr Glycerin als 10,85 Proc. geben, so dürften obige Formeln wohl noch eine Veränderung erfahren. Da es aber in jedem einzelnen Fall kaum möglich ist, alle diese Umstände gehörig zu würdigen, so werden für alle Fette die folgenden Werthe genommen, welche, da sie vergleichsweise gebraucht, wenn auch nicht absolut richtig, so doch ganz gut brauchbar sich erwiesen haben, nämlich:

$$f = 94{,}5 \frac{100-n}{100} + n \text{ und } g = 10{,}5 \frac{100-n}{100},$$

oder $f = 94{,}5$ und $g = 10{,}5$, wenn $n = 0$ und $f = 100$, und $g = 0$, wenn $n = 100$, d. h. bei einer Zunahme des Neutralfettgehaltes N von 0 bis 100 nimmt der Fettsäuregehalt um 5,5 Proc. zu, der Glyceringehalt aber um 15 Proc. ab; es ergeben sich daher die allgemeinen Formeln:

$$f = 100 - 0{,}055\,N \text{ und } g = 0{,}105\,N,$$

welche als Grundlage für die Beurtheilung der Ausbeute in Gouda gebraucht werden.

Zur Werthbestimmung der Fettsäuren benutzt man die vorhin erhaltenen Proben, nachdem man dieselben auf einen etwaigen Gehalt an Neutralfett geprüft hat. Zu diesem Zwecke löst man ungefähr 1 Grm. derselben in heissem Alkohol und fügt concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu. Spuren von Neutralfett machen sich dann durch deutliche Trübung der vorher hellen Lösung bemerkbar. Sind die Fettsäuren als frei von Neutralfett befunden, so misst man mit einem in 0,1° getheilten Thermometer den Erstarrungspunkt. Dieser ist gegeben durch den höchsten Punkt, welchen das Thermometer erreicht, wenn man die in einem ungefähr 2 Kubikm. weiten Glascylinder befindlichen Fettsäuren in dem Augenblick umrührt, in welchem die Gefässwandungen sich mit Krystallen bedecken, und nun das Thermometer sich selbst überlässt. Wiederholt man diese Bestimmung sofort mit den eben gebrauchten Fettsäuren wieder, so findet man gewöhnlich eine Differenz bis zu 0,4°. Unter den bisher veröffentlichten Tabellen zur Bestimmung der Menge der festen Fettsäuren sind die von Palmöl und Talg stets als gleichwerthig betrachtet worden. Es schien aber eine Unterscheidung geboten und wurden deshalb für beide Fettsäuren auf empirischem Wege Tabellen angefertigt. Zu diesem Zwecke wurde durch wiederholtes Press

von Fettsäuren sowohl Talgstearin, als auch Palmölstearin hergestellt; ersteres hatte einen Erstarrungspunkt von 54,8⁰, letzteres von 55,4⁰ und mit Hilfe dieser und eines durch Filtriren unter Abkühlung hergestellten dünnen Oleïns von 5,4⁰ Erstarrungspunkt wurden von 0,5 zu 0,5 Proc. Gemische gemacht, deren Erstarrungspunkte möglichst genau bestimmt wurden. In der folgenden Tabelle sind die Werthe für Talg- und Palmölfettsäuren bis 35⁰ in je 5⁰ und von da ab von Grad zu Grad angegeben.

Vom Erstarrungspunkt	Palmölfettsäuren enthalten Proc. Stearin von				Talgfettsäuren enthalten Proc. Stearin von			
	48⁰	50⁰	52⁰	55,4⁰	48⁰	50⁰	52⁰	54,8⁰
10	4,2	3,6	3,2	2,6	3,2	2,7	2,3	2,1
15	10,2	9,8	7,8	6,6	7,5	6,6	5,7	4,8
20	17,4	15,0	14,4	11,0	13,0	11,4	9,7	8,2
25	26,2	22,4	19,3	16,2	19,2	17,0	14,8	12,6
30	34,0	30,5	26,6	22,3	27,9	23,2	21,4	18,3
35	45,6	40,8	35,8	29,8	39,5	34,5	30,2	25,8
36	48,5	43,2	38,0	31,8	42,5	36,9	32,5	27,6
37	51,8	45,5	40,3	33,6	46,0	40,0	34,9	29,6
38	55,5	48,8	42,6	35,8	49,5	42,6	37,5	32,0
39	59,2	51,8	45,6	38,2	53,2	45,8	40,3	34,3
40	63,0	55,2	48,6	40,6	57,8	49,6	43,5	37,0
41	66,6	58,7	52,0	43,0	62,2	53,5	47,0	40,0
42	70,5	62,2	55,2	45,5	66,6	57,6	50,5	42,9
43	74,8	66,0	58,8	48,5	71,8	62,0	54,0	46,0
44	79,2	70,2	62,0	51,4	77,0	66,2	58,4	49,8
45	84,0	74,5	66,0	54,3	81,8	71,0	62,6	53,0
46	89,4	78,8	69,8	57,8	87,5	75,8	67,0	56,8
47	94,3	83,0	74,0	61,0	93,3	80,9	71,5	60,8
48	100,0	88,0	78,6	65,0	100,0	87,2	76,6	65,0
49		94,2	83,5	69,1		93,0	81,7	69,5
50		100,0	89,0	73,4		100,0	87,0	74,5
51			94,5	78,0			93,5	79,8
52			100,0	82,8			100,0	84,8
53				87,6				90,1
54				92,2				95,3
55				97,5			(54,8)	100,0
55,4				100,0				

Nachfolgende Tabelle zeigt, wie gross der Unterschied bei Verarbeitung verschiedener Rohstoffe werden kann. Ferner ist zu beachten, dass bei der Verarbeitung verschiedener Sorten Palmöl, wenn der Neutralfettgehalt hoch ist, mehr Glycerin, dafür aber weniger Fettsäuren, wenn die Palmöle aber bereits stark zersetzt sind, weniger Glycerin, aber mehr Fettsäuren erhält, so dass einer Mindergewinnung von 1,05 Proc. Glycerin eine Mehrleistung von 0,55 Proc. Fettsäuren entspricht. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Preise wird es nicht schwer sein, zu entscheiden, welche Palmölsor[illegible]lich am vortheilhaftesten

sind. In der Tabelle sind die Zahlen entweder Mittelwerthe, oder, w deren zwei stehen, die beobachteten Grenzen:

Name	Wasser	Schmutz	Erstarr.-Punkt der Fettsäuren	Neutralfet
Palmöle.				
Congo	0,78 bis 0,95	0,35 bis 0,7	45,90	16 bis 23,
Saltpont	3,5 bis 12,5	0,9 bis 1,7	46,20	15 bis 25
Addah	4,21	0,35	44,15	18,0
Appam	3,60	0,596	45,0	25,0
Winnebah	6,73	1,375	45,6	20,0
Fernando-Po	2,68	0,85	45,90	28
Brass	3,05	2,00	45,1	35,5
New Calabar	3,82	0,86	45,0	40,0
Niger	3,0	0,70	45,0	40,0 bis 47,
Accra	2,2 bis 5,3	0,60	44,0	53 bis 76
Benin	2,03	0,20	45	59 bis 74
Bonny	3,0 bis 6,5	1,2 bis 3,1	44,5	44,0 bis 88,
Gr. Bassa	2,4 bis 13,1	0,6 bis 3	44,6	41 bis 70,
Cameroons	1,8 bis 2,5	0,2 bis 0,7	44,6	67 bis 83
Cap Lahon	3,6 bis 6,5	0,7 bis 1,5	41,0	55 bis 69
Cap Palmas	9,7	2,70	42,10	67
Half Yack-Yack	1,9 bis 4,2	0,7 bis 1,24	39 bis 41,3	55 bis 77,
Lagos	0,5 bis 1,3	0,3 bis 0,6	45	58 bis 68
Loando	1,5 bis 3,0	1,0 bis 1,9	44,5	68 bis 76
Old-Calabar	1,3 bis 1,6	0,3 bis 0,8	44,5	76 bis 83
Gold-Coast	1,98	0,50	41,0	69
Sherbro	2,6 bis 7,0	0,3 bis 1,2	42,0	60 bis 74
Gaboon	2,0 bis 2,8	0,3 bis 0,7	44,5	79 bis 93,
Fette anderer Herkunft				
Talge	0,1 bis 12,0	0,1 bis 2,0	40,0 bis 46	90 bis 100
Margarine	0,38 bis 2,4	—	38 bis 44	88 bis 100
Oleo. Marg. Stear.	—	—	50,5	97,0
Hammeltalge	—	—	46,1	96,0
Rindertalge	—	—	44,5	97,0
Suif d'épluchures	0,2 bis 2,7	1,2 bis 0,6	40,7 bis 42,3	82 bis 96
Knochenfett [1])	1,0 bis 7,8	—	40,3	60 bis 75
Baumwollenöl	—	—	40,05	50,0
Baumwollsamenöl [2])	14,25	—	34,0	—
Cocosnussöl	—	—	23,0	87,0
Stearin grease	—	—	44,0	75

Folgende ebenfalls auf empirischem Wege erhaltene Tabelle w dazu dienen, den Gehalt der Fabrikationsprodukte, als sogen. Resid Oleïn u. dgl., an dünnem Oleïn von 5,4° und gemischtem Stearin v 48°, d. h. den ungefähren Werth derselben zu bestimmen:

1) Enthält bis 4,5 Proc. Asche, welche theilweise als Seife vorhanden.
2) Enthält viel eines rothbraunen Farbstoffes.

Erstarrungs-punkt	Proc. gemischten Stearins von 48°	Erstarrungs-punkt	Proc. gemischten Stearins von 48°	Erstarrungs-punkt	Proc. gemischten Stearins von 48°
5,4	—	20	12,1	35	39,5
6	0,3	21	13,2	36	43,0
7	0,8	22	14,5	37	46,9
8	1,2	23	15,7	38	50,5
9	1,7	24	17,0	39	54,5
10	2,5	25	18,5	40	58,9
11	3,2	26	20,0	41	63,6
12	3,8	27	21,7	42	68,5
13	4,7	28	23,3	43	73,5
14	5,6	29	25,2	44	78,9
15	6,6	30	27,2	45	83,5
16	7,7	31	29,2	46	89,0
17	8,8	32	31,5	47	94,1
18	9,8	33	33,8	48	100,0
19	11,0	34	36,6		

M. Gröger[1]) erörtert die Neutralfettbestimmung. Bei dem Verfahren von O. Hausamann (J. 1881. 922) ist es wesentlich, dass die Verseifung der Neutralfette eine vollständige ist. Es werden daher 3 bis 5 Grm. der Probe in einem beiläufig 150 Kubikcentim. fassenden Kölbchen in ungefähr 25 bis 30 Kubikcentim. starken Weingeist von etwa 96 Proc. Tr. durch Erhitzen vollständig gelöst, sodann nach erfolgtem Zusatze von 1 bis 2 Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung zur Bestimmung der freien Fettsäuren mit alkoholischer Kalilauge (etwa halbnormal) titrirt, bis die Rothfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet. (Sollte beim Zufliessenlassen der Kalilauge sich Seife ausscheiden, so muss man, um dieselbe zu lösen, wieder erwärmen.) Sodann fügt man, um annähernd das Aequivalentgewicht der Fettsäuren zu bestimmen, eine gemessene Menge überschüssiger alkoholischer Kalilauge zu, setzt auf das Kölbchen einen Kork, der ein etwa 80 Centim. langes, als Rückflusskühler wirkendes Glasrohr trägt, und erhält 30 Minuten lang in gelindem Sieden (wobei die rothe Färbung nicht mehr verschwinden darf, widrigenfalls man neuerdings Kalilauge zufügen muss) und titrirt darauf mit halbnormaler Oxalsäure zurück, ohne sich um den entstehenden Niederschlag von Kaliumoxalat zu kümmern, bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Diese Methode gibt aber nur dann genaue Resultate, wenn das zu bestimmende Neutralfett dasselbe ist, aus welchem die beigemengten freien Fettsäuren ausgeschieden wurden, und auch dann nur unter der Voraussetzung, dass die Verseifung sich gleichmässig auf alle Bestandtheile des Fettes erstrecke.

Nach Gröger werden 4 bis 8 Grm. der auf Neutralfett zu prüfenden Fettsäuremasse in einem ungefähr 300 Kubikcentim. fassenden Kolben mit 50 Kubikcentim. Weingeist von etwa 96 Proc. Tr. durch

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 303; 246 S. 286.

Erhitzen bis zum gelinden Sieden in Lösung gebracht; nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung wird aus einer Bürette alkoholische Halbnormalkalilauge zufliessen gelassen, bis die Rothfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet; sodann verdünnt man mit 150 Kubikcentim. Wasser. Es entsteht dadurch ein Weingeist von 20 bis 25 Proc. Tr., in welchem die Neutralfette so gut wie unlöslich, die Kaliseifen aber noch vollkommen klar löslich sind. Nach dem Erkalten setzt man 60 bis 100 Kubikcentim. Aether hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem Korke und schüttelt tüchtig durch, lässt alsdann so lange ruhig stehen, bis die unter der Aetherschicht befindliche Seifenlösung vollkommen klar geworden ist. Man pipettirt nun den grössten Theil der klaren Seifenlösung mit der Vorsicht, dass nichts von der darüber schwimmenden Aetherschicht mitgerissen wird, aus dem Kölbchen, verdünnt sie stark mit Wasser und erhitzt so lange zum Kochen, bis der Aether und Alkohol vollständig vertrieben sind. Sodann setzt man durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit, wäscht diese, nachdem sie sich als obenauf schwimmende Oelschicht vollkommen abgeschieden, mit heissem Wasser, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt, und lässt danach erkalten. Erstarren die Fettsäuren zu einem Kuchen, so hebt man diesen ab, ohne etwa an den Wänden des Gefässes hängen bleibende Theile desselben zu beachten; bleiben die Fettsäuren aber flüssig, so pipettirt man den grössten Theil derselben ab. Nun bestimmt man das Aequivalentgewicht der vorher sorgfältig getrockneten Fettsäuren durch Titration mit halbnormal alkoholischer Kalilauge in oben angegebener Weise. Die Anzahl der zur Neutralisation der freien Fettsäuren in dem Neutralfett haltigen Gemenge verbrauchten Kubikcentimeter Normalalkali, mit dem tausendsten Theile des so gefundenen Aequivalentgewichtes multiplicirt, ergibt das Gewicht der darin enthaltenen Fettsäuren, somit auch die Menge des beigemengten Neutralfettes. Die ätherische Lösung des Neutralfettes kann man nach dem Verdunsten des Aethers benutzen, um dasselbe auf seine Beschaffenheit zu prüfen. — Ein Uebelstand bei diesem Verfahren ist, dass sich der Titer der alkoholischen Kalilauge ziemlich rasch ändert.

Dieses Verfahren lässt sich vereinfachen unter der Voraussetzung, dass das Verhältniss der verschiedenen Fettsäuren in dem noch unverseiften Neutralfette und dem daraus bei der Autoclavenverseifung entstandenen Gemenge freier Fettsäuren dasselbe ist. Ueberschreitet der Neutralfettgehalt die Grenze, bei welcher man den im Gemenge enthaltenen Glycerinrest ganz vernachlässigen kann, nicht, so braucht man nämlich nur das Verhältniss der freien Fettsäuren zu den im Gemenge noch an Glycerin gebundenen zu kennen, um den Procentgehalt an Neutralfett zu berechnen. Dieses Verhältniss lässt sich sehr leicht ermitteln, indem man die Raumtheile an alkoholischer Kalilauge bestimmt, welche man einestheils zur Sättigung der freien Säuren, anderentheils zur vollständigen Verseifung des Gemenges benöthigt. Angenommen, man hätte a Volumentheile alkoholischer Kalilauge zur Sättigung der freien Fett-

säuren, und b Th. zur vollständigen Verseifung, also $b-a$ Volumentheile zur Verseifung des Neutralfettes gebraucht, so ergibt sich aus der Proportion $100:p=b:(b-a)$ der Neutralfettgehalt $p=100\,(b-a):b$ in Proc. Ist jedoch der Neutralfettgehalt schon so gross, dass man den Glycerinrest nicht vernachlässigen kann, so lässt sich gleichwohl das Verfahren noch anwenden; nur muss man dann eine Correktion an der Formel für p anbringen. In obiger Rechnung ist a das Maass für die freien Fettsäuren, $b-a$ das Maass für die an den Glycerinrest gebundenen Fettsäuren; ist nun bekannt, welches Neutralfett in dem Gemenge enthalten ist, so kann man ein für alle Mal bestimmen, wieviel an freien Fettsäuren sich aus 100 G.-Th. dieses Neutralfettes darstellen lassen. Z. B. sollten 100 Th. Neutralfett P Th. freier Säuren an den Glycerinrest C_3H_2 gebunden enthalten, so entsprechen 1 G.-Th. freier Säure $(100:P)$ Gewichtstheile Neutralfett; es ist also $(b-a)\,(100:P)$ das Maass für Neutralfett und $a+(b-a)\,100:P)$ das Maass für freie Säure + Neutralfett. Folglich gilt die Proportion:

$100:p_1=[a+(b-a)\,(100:P)]:[(b-a)\,(100:P)]$, woraus der Neutralfettgehalt $p_1=[100\,(b-a)(100:P)]:[a+(b-a)(100:P)]$ in Proc. sich berechnet. In den bei der Kerzenfabrikation zur Verwendung gelangenden Neutralfetten können durchschnittlich 95,6 Proc. freier Fettsäuren an den Glycerinrest C_3H_2 gebunden gedacht werden; die Formel geht alsdann (da $100:95{,}6=1{,}046$) über in $p_1=100\,[1{,}046\,(b-a)]:[a+1{,}046\,(b-a)]$.

Zur Ausführung der Analyse bereitet man sich: alkoholische Kalilauge durch Auflösen von ungefähr 60 Grm. Aetzkali in 1 Liter Alkohol von mindestens 96 Proc. Tr. und verdünnte Schwefelsäure, indem man beiläufig 50 Grm. concentrirte Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Liter verdünnt. Der Titer der Kalilauge sowohl, als auch der der Säure braucht nicht bestimmt zu werden; man ermittelt nur, wieviel Kubikcentimeter dieser alkoholischen Kalilauge nöthig sind, um 1 Kubikcentim. der Säure zu sättigen, indem man letztere mit ersterer unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt; gesetzt es wären dazu s Kubikcentim. Kalilauge erforderlich. Nun werden 6 bis 10 Grm. (ohne eine Wägung auszuführen) der auf Neutralfett zu prüfenden Fettsäuremasse in einem ungefähr 200 Kubikcentim. fassenden Kölbchen in 50 bis 60 Kubikcentim. starkem Weingeist unter Erhitzen vollständig gelöst; man setzt einige Tropfen alkoholische Phenolphtaleïnlösung zu und lässt aus einer Bürette die alkoholische Kalilösung zufliessen, bis die Rothfärbung beim Schütteln nicht mehr sofort verschwindet; die Anzahl der dazu gebrauchten Kubikcentim. Kalilauge sei a. Nun fügt man eine gemessene Menge (n Kubikcentim.) überschüssiger Kalilauge zu, setzt auf das Kölbchen einen Kork mit einem als Rückflusskühler wirkenden langen Glasrohr und erhält 30 Minuten in gelindem Sieden. Sollte dabei die Rothfärbung verschwinden, so muss man neuerdings alkoholische Kalilauge zufliessen lassen. Darauf titrirt man mit der Säure zurück bis zum Verschwinden der Rothfärbung; man brauche dazu m Kubikcen[illegible] entsprechen

$m \times s$ Kubikcentim. Kalilauge. Zieht man diese von der überschüssig zugefügten Menge n Kubikcentim. ab, so erhält man die zur Verseifung des Neutralfettes nothwendig gewesene Anzahl der Kubikcentimeter Kalilauge $b - a = n - ms$. Der Neutralfettgehalt berechnet sich dann nach oben angegebener Formel.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette wird nach Kratschmer[1]) das zu untersuchende Fett in ein enges, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen gebracht, nach dem Erstarren ein Quecksilbertröpfchen aufgesetzt und hierauf auch das andere Ende des Röhrchens zugeschmolzen. In dem Augenblick, in welchem das starre Säulchen in der Röhre flüssig wird, sinkt der Quecksilbertropfen. An einem dicht neben dem Röhrchen angebrachten Thermometer wird die Temperatur, bei welcher die Verflüssigung eintrat, abgelesen.

Nach E. Dieterich[2]) ist bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes von Fetten, Wachs u. dgl. nach dem Hager'schen Verfahren zu beachten, dass man etwa 30 Tropfen derselben aus möglichst geringer Höhe in den Spiritus fallen lässt, die leichteren, lufthaltigen aber entfernt, die schwereren dann nach mindestens 24stündigem Liegen bei Zimmertemperatur in die Spiritusgemische bringt. Er fand so:

Wachs, weiss	0,973
„ gelb	0,963—964
„ Japan.	0,975
Ceresin, weiss	0,918
„ halbweiss	0,920
„ gelb	0,922
Ozokerit, ganz roh	0,952
Cetaceum	0,960
Colophonium, Amerik.	1,108
„ Franz.	1,104—105
Cacaoöl	0,980—981
Paraffin, mittelhart	0,913—914
Fichtenharz, gereinigt	1,045
Rindstalg	0,952—953
Schaftalg	0,961
Stearin	0,971—972

Gelbes Wachs von 0,963 sp. G.	Gelbes Ceresin von 0,922 sp. G.	Spec. Gew. der Mischung	Weisses Wachs von 0,973 sp. G.	Weisses Ceresin von 0,918 sp. G.	Spec. Gew. der Mischung
90 Th.	10 Th.	0,961	90 Th.	10 Th.	0,968
80 „	20 „	0,957—958	80 „	20 „	0,962
70 „	30 „	0,953	70 „	30 „	0,956
60 „	40 „	0,950	60 „	40 „	0,951
50 „	50 „	0,944	50 „	50 „	0,946
40 „	60 „	0,937	40 „	60 „	0,938
30 „	70 „	0,933	30 „	70 „	0,934
20 „	80 „	0,931	20 „	80 „	0,932
10 „	90 „	0,929	10 „	90 „	0,930

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. 399.
2) Dessen Geschäftsbericht 1882 S. 11.

Zur Verfälschung von Schweineschmalz soll nach Muter[1]) neuerdings Stearin aus Baumwollsamenöl verwendet werden, welches bei der Verseifung 95 Proc. fette Säuren ergibt und sich vollkommen in Aether und heissem absoluten Alkohol löst.

Zur Unterscheidung von Olivenöl und Baumwollöl schüttelt Zecchini[2]) 4 Kubikcentim. des zu untersuchenden Oeles mit 10 Kubikcentim. farbloser Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Nach dem Absetzen erscheint mit Baumwollöl versetztes Olivenöl braun gefärbt; reines Olivenöl färbt sich nicht dunkler.

Zur Bestimmung eines Harzgehaltes in Fetten löst S. Gladding[3]) 0,5 Grm. des zu untersuchenden Fettes in 20 Kubikcentim. 95proc. Alkohol, setzt Phenolphtaleïn und alkoholische Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zu, und erhitzt 10 Minuten lang zum Sieden. Die Flüssigkeit wird nun mit Aether auf 100 Kubikcentim. verdünnt, dann etwa 1 Grm. reines gepulvertes salpetersaures Silber hinzugegeben und etwa 15 Minuten lang geschüttelt, bis sich das stearinsaure und ölsaure Silber zusammenballt. Von der klaren Flüssigkeit versetzt man 50 Kubikcentim. mit 20 Kubikcentim. verdünnter Salzsäure und verdunstet einen bestimmten Theil der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbade.

Der Rückstand nach Abzug von 0,00235 Grm. für je 10 Kubikcentim. zum Ausschütteln der sauren Flüssigkeit verwendeten Aether für gelöste Oelsäure entspricht dem vorhandenen Harz.

Um Mineralfette oder Vaseline auf ihren Gehalt an Säuren zu prüfen, rührt man nach W. Lenz[4]) die Probe mit Aether an, verdünnt mit absolutem Alkohol und titrirt mit Zehntel-Natronlauge und Rosolsäure als Indicator. 100 Grm. Vaseline enthielten selbst 243 Milligrm. Natron entsprechende Säuren. Weitere Versuche ergaben, dass dieser hohe Säuregehalt wesentlich freie Sulfonsäuren waren, während sich Schwefelsäure und Sulfate nur in Spuren nachweisen liessen.

Das Aluminiumpalmitat, wenn es mehr Thonerde enthält, als zum neutralen Salze erforderlich, also basisch ist, besitzt nach K. Lieber[5]) die Eigenschaft des neutralen Salzes, ätherische oder fette Oele zu verdicken, in sehr erhöhtem Maasse; so werden beispielsweise 20 Th. Benzin von nur 1 Th. basischen Aluminiumpalmitats noch so verdickt, dass die Lösung kaum mehr fliesst, und geschieht diese Verdickung in kurzer Zeit ohne Anwendung von Wärme. Auch fettere Oele wie das sogen. Vulkanöl u. dgl. werden mit sehr geringen Mengen von basischem Aluminiumpalmitat in feste Fette verwandelt. In Folge dieser Eigenschaft ist das basische Aluminiumpalmitat neuerdings für die

1) Pharm. Journ. and Transact. 1882 S. 1051.
2) Gazz. chim. 1882 S. 61.
3) Chemic. News 45 S. 159; Americ. Chem. Journ. 3 S. 416.
4) Archiv der Pha[illegible] 678.
5) Din[illegible] [illegible]5.

sogen. chemische Wäsche und dann auch für die Schmiermittel-Fabrikation von Bedeutung geworden. Im ersteren Falle erleichtert es die Anwendung des Benzins als Reinigungsmittel, verhindert aber seine schnelle Verflüchtigung und verringert die Feuergefährlichkeit. Im zweiten Falle gibt es ein Mittel ab, um leicht flüssige Schmieröle mit geringen Kosten und ohne jeglichen Nachtheil für ihre schmierenden Eigenschaften in feste Schmierstoffe zu verwandeln (vgl. J. 1881. 354).

Seife und Glycerin.

Ueber den Fluss der Seifen hat C. Dege[1]) die früheren Versuche von Fricke (J. 1873. 449) fortgesetzt. Er brachte zu diesem Zweck etwa bohnengrosse Stückchen einer den Fluss besonders schön zeigenden Talgkernseife auf ein unter dem Wasserspiegel ausgespanntes Stück Stramin. Sie geben den löslichen Theil nicht so ohne weiteres und direkt an das Wasser ab; der lösliche Theil quillt äusserlich zu einer Gallerte auf und erst diese geht allmählich und langsam in Lösung. Die halb ausgelaugten Seifenstückchen erscheinen dann als von Gallerte umhüllte Klümpchen, in welchen der unlösliche Theil der Seife in weissen opaken Faserbündeln eingebettet liegt. Man presst die halb ausgelaugten Seifenstückchen zwischen Leinwand ab; die Gallerte geht grossentheils durch die Maschen, während die noch zusammenhängenden Faserbündel in Gestalt eines sehr weissen dünnen Kuchens zurückbleiben. Der Kuchen wird in kleine Stückchen zerbröckelt und diese werden wieder in den Auslauger gebracht. Ganz gegen Ende, wenn nur noch wenig lösliche Seife übrig war, kochte man zur Entfernung dieser anhängenden Reste mit Wasser oder mit Alkohol aus. Der faserige abgeschiedene Körper löst sich dann nicht mehr oder nur in verschwindender Menge darin auf. Zu Anfang des selbstthätigen Auslaugens sind die auf dem Straminnetz liegenden Seifenstücke unberührt und ungestört zu lassen, weil sie allzu leicht zerfallen und viel feinere Fasern des unlöslichen Körpers mit durchgehen. Auch bei dem besten Gang der Operation ist die beim Auslaugen entstehende Flüssigkeit trübe; sie verhält sich wie verdünntes Seifenwasser und lässt sich, wie dieses, schlechterdings nicht filtriren. Versetzt man aber die Auslaugeflüssigkeit mit einer geringen Menge Kochsalz, so verliert die Flüssigkeit alsbald ihre Eigenschaft, die unlöslichen Theile so stark aufzuschlämmen und schwebend zu erhalten; sie sammeln sich in Flocken, scheiden sich ab und können nun mit Leichtigkeit auf einem Filter von der Flüssigkeit getrennt werden. Die zur Scheidung der Seifenlösung erforderliche Menge Kochsalz richtet sich nach der Concentration des Auslaugewassers. Dieses muss auf Grund seines Verhaltens zu dem unlöslichen Körper jederzeit sehr verdünnt sein, d. h. man hat die Seife mit einem grossen Ueberschuss von destillirtem Wasser zu behandeln, namentlich in den ersten Stadien der Auslaugung. Durch all-

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 414.

mähliches Hinzufügen des Salzes findet man den Punkt leicht, bei welchem die Scheidung eintritt; die entsprechende Menge Salz ist entfernt nicht zureichend, die Seife auszusalzen. Von dem beschriebenen Verhalten der Seifenlösung zum Kochsalz lässt sich vortheilhaft Gebrauch machen bei der Darstellung der den Fluss bildenden Verbindung. Man übergiesst zu dem Ende den nach dem Pressen erhaltenen Kuchen, nachdem man ihn in kleine Stückchen zerbröckelt, mit einer etwa 5procentigen Salzlösung und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Die verdünnte Salzlösung zieht dann die noch vorhandene lösliche Seife weiter aus, ohne den unlöslichen Theil zu zerschlämmen. Nach längerem Stehen filtrirt man, presst den unlöslichen Rückstand ab und wiederholt dieselbe Behandlung mit der Salzlösung ein zweites Mal. Ist die Auslaugung der Seife so weit vorgeschritten, dass dem unlöslichen Theil nur noch geringe Mengen der löslichen Seife anhaften, so entfernt man diese leicht und bequem durch Auskochen mit Wasser oder Weingeist, aber stets in grösseren Mengen, weil nur sehr verdünnte Lösungen entstehen dürfen. Man hat jedesmal etwa 4 Liter Wasser auf 1 Grm. Seife zu rechnen und dieses 3mal zu wechseln, so dass auf die drei Auslaugungen vor dem Pressen 12 Liter Wasser auf die Seife wirken. Der ausgelaugte, den Fluss der Seife bildende Rückstand ist völlig weiss, faserig, perlmutterglänzend, nach dem Trocknen schwer benetzbar, im Wasser ganz oder doch nahezu unlöslich bei allen Temperaturen. Kaltes Wasser nahm 0,02 Proc. seines Gewichtes, siedendes 0,02 Proc., also ebensoviel auf. Aehnlich verhält sich absoluter Alkohol, welcher 0,34 Proc. aufnimmt. So unlöslich die perlmutterglänzende Masse in blossem Wasser, um so viel löslicher ist dieselbe in einer Lösung von Natronseife, um so mehr, je concentrirter und von höherer Temperatur sie ist. Daraus erklärt sich die Möglichkeit ihrer Abscheidung durch Auslaugen mit sehr viel Wasser in der Kälte gegenüber der Thatsache, dass sich die käufliche Seife in der Siedhitze im Wasser sammt dem Fluss vollkommen klar auflöst. Aber auch die Entstehung und Bildung von Fluss ist danach leicht zu verstehen. In der kochend heissen, fertig gesottenen Seife ist der ganze Betrag des perlmutterglänzenden Stoffes gelöst; während des Erkaltens auf der Form scheidet sich ein Theil in seidenglänzenden Fasern aus, welche dann als Fluss erscheinen. Der gereinigt perlmutterglänzende Körper der untersuchten Kernseife ist seinem chemischen Bestande nach nichts als eine Kalkseife; er lieferte durch die Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure bei der Analyse 8,35 Proc. Kalk in der trockenen Substanz. Einigermaassen auffallend und grösser, als man erwarten sollte, ist der Betrag dieser Kalkseife in der Kernseife. Eine Probe dieser letzteren zu den Versuchen verwendeten Seife ergab bei dieser Analyse:

Fette Säuren	76,27
Natron	8,21
Kalk	0,30
Wasser	15,22
	[illegible]0,00

Der Gehalt von 0,30 Proc. Kalk entspricht 3,8 Proc. der aus der Seife präparirten Kalkseife. Eine andere Portion der Seife mit besonders stark entwickeltem Fluss, in der beschriebenen Weise auf dem Straminnetze ausgelaugt, dann 2mal mit Wasser kalt digerirt und gepresst, gab über 14 Proc. Rückstand. Woher der Kalk in die Seife kommt, mag dahin gestellt bleiben. Man arbeitet in der Werkstätte, aus welcher die Seife stammt, noch viel mit Soda, nicht blos mit kaustischem Natron. Oekonomisch betrachtet ist die Verzierung der Seife mittels Fluss obiger Art, also aus Kalkseife, nur Verlust, wenigstens soweit die Seife im lauen oder kalten Wasser verbraucht wird.

Ueber Naturkornseife macht L. Borchert[1]) Mittheilungen. — W. Rödiger[2]) bemerkt dazu, dass Eschweger Seife und Naturkornseife allerdings gleiche Bedingungen für ihre Anfertigung erfordern. Beide verlangen zu ihrer Ausbildung Salze: fehlen dieselben, so hat letztere kein Korn, erstere keinen Fluss. Die vorhandenen Salze heben eben durch ihre Zwischenlagerung zwischen die Seifentheilchen deren Zähigkeit auf und ermöglichen dadurch eine Bewegung der in der Seife suspendirten fremdartigen Bestandtheile, welche in der Eschweger Seife den Fluss bilden, während sie in der Naturkornseife die Bewegung der gelösten stearinsauren Alkalien für die Krystallbildung gestatten. Hiermit hat aber auch die Aehnlichkeit der beiden Processe ein Ende. In manchen Lehrbüchern wird die Flussbildung so dargestellt, als ob erst das stearinsaure Natron gewissermaassen wie Kandis aus dem Zuckersyrup auskrystallisire und dann erst später das ölsaure Natron mit den gefärbten zufälligen oder absichtlichen Beimengungen in den festen Zustand überginge. Wie fehlerhaft diese Annahme ist, geht daraus hervor, dass bereits nach wenigen Stunden sowohl im Kessel, wie in der Form, wo von einer Erstarrung überhaupt noch nicht die Rede ist, der Fluss vollständig ausgebildet daliegt. Was die fremden, nicht gelösten Beimengungen in der Seife veranlasst, sich in der bekannten Weise zu gruppiren, ist nicht festgestellt; aber jedenfalls liegt eine selbstthätige Bewegung derselben vor, welche nicht eintritt, sobald die Seife zu zäh ist, sei es aus Mangel an kürzenden Substanzen oder durch Abkühlung der Seife. Sind die beiden letzten Faktoren richtig, oder ist das Vorwalten oder Mangel des einen durch den andern in entsprechender Weise regulirt, so bildet sich eben schöner Fluss. Sind dieselben zu weit vorhanden, so ziehen sich die fremden Bestandtheile zu sehr zusammen, der Fluss wird spritzig, bis bei nach weiter getriebener Kürzung die Seife schliesslich zu dünn wird, die suspendirten Bestandtheile zu tragen, dieselben setzen sich zu Boden. Wie grundverschieden die Kornbildung von der Flussbildung ist, wird mancher schon bei zu weit getriebenem Zusatz von Chlorkaliumlösung zur Kornseife gefunden haben. Es bildet sich dann im Fass beim Abkühlen Fluss aus, welcher allerdings nach der

1) Seifenfabr. 1882 S. 19 und 31.
2) Seifenfabr. 1882 S. 81.

Kornbildung nicht mehr recht sichtbar ist. In gewöhnlicher Oelseife ist ja die Erscheinung von Fluss bei starker Abrichtung und hohem Lösungsverhältniss gar nicht selten. Die Kornbildung ist eben, wie jedem Seifensieder bekannt, eine Krystallausscheidung von stearinsaurem Kali.

Walkfettseife. L. Borchert[1]) empfiehlt das aus den Waschwassern der Wollfabriken, Walkereien u. dgl. mittels Säuren abgeschiedene, sog. Walkfett für die Herstellung von Seifen. — Nach B. Ludwig[2]) ist das durch Destillation von Walkfett mit überhitztem Wasserdampf erzeugte sogenannte weisse Oleïn besonders leicht zu Seife zu versieden.

Knochenfett lässt sich nach Th. Weichold[3]) namentlich in Verbindung mit anderen Fetten ohne Schwierigkeit zu Seife versieden, entwickelt dabei aber zuweilen einen sehr unangenehmen Geruch. — W. Seidemann[4]) bespricht die Verwendung von weissem Elaïn (das aus Holland eingeführte Palmoleïn) zur Herstellung glattweisser Seife (vgl. J. 1881. 929).

Um bei der Herstellung billiger Seifen gleiche Theile Fett und Harz mit Natronlauge von 30° B. verseifen zu können, versetzt Ch. S. Higgins in Brooklyn (D. R. P. Nr. 17770) den noch heissen Seifenleim mit 2 Proc. krystallisirter Stearinsäure oder 3 Proc. Stearin. Die Seife soll dadurch hart und trocken werden.

Zur Herstellung neutraler Kernseife bringt J. Weineck in Grafendorf, Niederösterreich (D. R. P. Nr. 16350) das Fett in einem cylindrischen Gefässe, welches in einem anderen Gefässe mit Wasser steht, zum Schmelzen und mischt mit 20 Proc. Seifenlösung zur Emulsion. Die Verseifung der mit Aetzlauge versetzten Masse erfolgt nun rasch. Die Unterlauge enthält nur Aetznatron und Gycerin.

Kernschwimmseife erhält man nach A. Osterberg-Gräter in Stuttgart (D. R. P. Nr. 16480) durch Kochen von 210 Kilogrm. Cocosöl, 15 Kilogrm. gebleichtem Palmöl, 25 Kilogrm. Harz, 50 Kilogrm. Olivenöl und 60 Kilogrm. Talg mit anfänglich schwacher, nach und nach stärkerer Lauge von 40° B., dem Gewicht von 180 Kilogrm. entsprechend. Sobald sich der Leim gebildet, werden 200 Kilogrm. Semen psyllii (Flohsamen) der Masse beigemischt und so lange gekocht, bis sich die Seife als fertiger Teig vom Kessel ablöst. Die Masse wird hierauf beliebig parfümirt und kurz vor dem Ausgiessen derselben fein gepulvertes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt. Die frei werdende Kohlensäure durchdringt die Seife und veranlasst die Bildung von Hohlräumen, wodurch das specifische Gewicht der Seife verringert wird, so dass sie auf dem Wasser schwimmt.

---

1) Seifenfabr. 1882 S. 66.
2) Seifenfabr. 1882 S. 526.
3) Seifenfabr. 1882 S. 287.
4) Seifenfabr. 1882 S. 359.

Ueber Eschweger Seife (vgl. J. 1881. 930) machen E. Bingel[1] L. Ludwig[2] und G. A. Schmidt[3]) kurze Bemerkungen. — F. Eichbaum[4]) über Toilettenseifen. — Die in Marseille übliche Darstellung der weissen Marseiller Seife[5]) wird besprochen (vgl. J. 1881. 932). Richtig hergestellt soll sie folgende Zusammensetzung haben:

Fettsäuren	50,2
Natron	4,6
Wasser	45,2
	100,0

Schwindelseife. Eine Firma in Neu-Isenburg hat seit einiger Zeit eine stark gefüllte Cocosseife von 300 bis 1200 Proc. Ausbeute in den Handel gebracht, welche bis auf einen geringen Rückstand zusammentrocknet, in der Kälte aber fingerlange Ausschläge bekommt[6]).

Unter der Bezeichnung „Sinclair's Cold-Water Soap" wird seit Kurzem von England aus eine Seife zu 80 M. für 100 Kilogrm. nach Deutschland eingeführt. Jedes 404 Grm. schwere Stück ist in einen Umschlag gewickelt, auf welchen gedruckt ist: In kaltem Wasser ohne Arbeit vollständig zu waschen; die Seife ist die reinste und concentrirteste der Welt; 1 Kilogrm. Sinclair-Seife leistet dieselben Dienste als 3 Kilogrm. gewöhnliche Seife u. s. w. Eine von L. Borchert[7]) untersuchte Probe dieser englischen Seife war aus etwa 70 Th. Talg, 30 Th. gebleichtem Palmöl und 25 Th. Harz gesotten, dann mit 3 bis 5 Proc. venetianischem Terpentin versetzt. Nach 2 Tagen sind dann noch etwa 8 Proc. Wasserglas zugesetzt. — Nach anderen Angaben enthielt diese englische Seife statt Wasserglas 1 Proc. Talk, so dass sie jedenfalls weniger gut aber theurer ist als gewöhnliche deutsche Harzkernseife. — Ein süddeutscher Fabrikant bringt unter der Bezeichnung „Teigseife" ein ähnliches, in Pergamentpapier gepacktes Produkt in den Handel. Dasselbe ist nach L. Borchert ein mit reichlich 20 Proc. Wasserglas, etwas Ammoniakflüssigkeit und Terpentinöl versetzte Harzkernseife.

Als Army blue mottled Soap wird von England aus eine sogenannte Soldatenseife in den Handel gebracht, welche nach Borchert eine nach Eschweger Art aus Kernöl und Cocosöl gesottene, mit Ultramarin gefärbte und stark durch Laugen gefüllte Seife ist.

A. Melzer[8]) beschreibt die Seifenfabrikation in Amerika, namentlich mit Rücksicht auf die Dampfkochung.

1) Seifenfabr. 1882 S. 337.
2) Seifenfabr. 1882 S. 478.
3) Seifenfabr. 1882 S. 325.
4) Seifenfabr. 1882 S. 7 und 20.
5) Corps gras industr. 8 S. 5; Seifenfabr. 1882 S. 444.
6) Seifenfabr. 1882 S. 5.
7) Seifenfabr. 1882 S. 55, 97 und 171.
8) Seifenfabr. 1882 S. 298 und 311.

Schmierseife (vgl. J. 1881. 933). Nach A. **Müller**[1]) ist es im Winter nicht zu empfehlen, bei der Herstellung von Schmierseife Sodalaugen mit zu verwenden. — W. **Seidemann**[2]) hält einen Zusatz von 4 bis 6 Proc. Kartoffelmehl zur Schmierseife für zulässig. — E. **Bingel**[3]) hat eine Reihe kleiner Versuchssude mit folgenden Resultaten ausgeführt:

1. Schmierseife aus Leinöl, kaustischem Kali und kohlensaurem Kali.

Auf 100 Th. Leinöle wurden gebraucht:

24,8 Th.	kaustisches Kali,	entsprechend	30,5 Th.	Potasche von	100 Proc.
9,5 „	kohlensaures „	„	9,5 „	„ „	100 „

Gesammtverbrauch 40,0 Th. Potasche, Ausbeute 236 Proc.

2. Schmierseife aus Leinöl, kaustischem Kali und Chlorkalium.

100 Th. Leinöl
24,8 „ kaustisches Kali = 30,5 Potasche
10,0 „ Chlorkalium = 9,3 „

Ausbeute 236 Proc.

3. Schmierseife aus Leinöl, kaustischem Kali, kaustischem Natron (etwa 500 Grade) und kohlensaurem Kali.

100 Th. Leinöl
18,8 „ kaustisches Kali = 23,2 Potasche
3,1 „ kaustisches Natron = 4,1 Soda
8,0 „ kohlensaures Kali = 8,0 Potasche

Ausbeute 228 Proc.

4. Schmierseife aus Leinöl, kaustischem Kali, kaustischem Natron (etwa 900 Grade) und kohlensaurem Kali.

100 Th. Leinöl
14,8 „ kaustisches Kali = 18,3 Potasche
8,0 „ kohlensaures Kali = 8,0 „
6,2 „ kaustisches Natron = 8,2 Soda

Ausbeute 223 Proc.

5. Schmierseife (Silberseife) aus Baumwollsaatöl, kaustischem Kali und kohlensaurem Kali.

100 Th. Baumwollsaatöl
24,4 „ kaustisches Kali = 30,0 Th. Potasche
15,0 „ kohlensaures Kali = 15,0 „ „

Ausbeute 246 Proc.

Wenn diese Versuche auch nichts Besonderes zu Tage gefördert haben, das der Praktiker sich nutzbar machen könnte, so ist es doch nicht unwesentlich, das Verhältniss des kaustischen Kalis zum kohlensauren Kali, wie es eine richtig abgerichtete Schmierseife erfordert, hierdurch kennen zu lernen; sie liefern ferner den Beweis, dass kohlensaures Kali durch Chlorkalium ersetzt werden kann, und erlauben die Schlussfolgerung, dass kohlensaures Kali in der Schmierseife durch jedes Alkalisalz vertreten werden kann. — Von anderer Seite[4]) werden für Herstellung

---

1) Seifenfabr. 1882 S. 538 und 550.
2) Seifenfabr. 1882 S. 407.
3) Seifenfabr. 1882 S. 3, 30, 149 und
4) Seifenfabr. 1882 S. 3

von Schmierseife aus Leinöl folgende Berechnungen aufgestellt. 1. 1
Kilogrm. Oel 60 M., Oellauge kostet, wenn ausschliesslich Potaschlau
genommen wird, M. 20, die Verseifung M. 80, die Ausbeute 235 Ki
grm., macht 34 M. für 100 Kilogrm. Seife. — 2. 100 Kilogrm. O
60 M., Lauge mit Soda 18 M. Ausbeute 228 Kilogrm., macht 34,2
für 100 Kilogrm. Seife. — 3. 100 Kilogrm. gebleichtes Oel 62 M., La
mit Soda 18 M., Harzfüllung 4,5 M. Ausbeute 255 Kilogrm., ma
33 M. für 100 Kilogrm. Seife. — 4. 100 Kilogrm. ungebleichtes O
60 M., Lauge mit Soda 18 M., Harzfüllung 4,5 M. Ausbeute 252 Ki
macht 32,74 M. für 100 Kilogrm. Seife. — 5. 100 Kilogrm. u
gebleichtes Oel 60 M., dasselbe mit Harzverseifung. Ausbeute 248 Ki
macht 33,26 M. für 100 Kilogrm. Seife. — 6. endlich bei dunkle
Oel, dessen Preis also 16 M. ist, bei ähnlicher Arbeit 32,5 M. f
100 Kilogrm. Seife.

Mineralölseife. W. Green in Thanet (Engl. R. P. 188
Nr. 2858) wird Erdöl, Schieferöl u. dgl. nebst Chlorkalium, Natronlau
und Wasserglas mit Seife mischen (vgl. J. 1881. 938).

Glycerin. Nach L. Dalton in Frankfurt a. M. (D. R. P.
Nr. 18214) erhitzt man 3000 Kilogrm. Fett auf 100° und fügt 150
Kilogrm. Natronlauge von 38° B. hinzu. Ist die Seifenbildung nac
mindestens 1 Stunde beendet, so mischt man so lange kochendes Wass
welches mit 5 Proc. obiger Lauge versetzt ist, hinzu, bis ein dünne
klarer Seifenleim entsteht, welchen man mit 150 bis 200 Kilogrm. obige
Lauge ausseift. Die erhaltene Unterlauge wird zur Glyceringewinnun
verarbeitet, kann aber vorher noch dadurch an Glycerin angereiche
werden, dass man sie eindampft und noch einmal statt der Lauge zu
Aussalzen benutzt. Etwa 2000 Kilogrm. davon werden unter beständige
Sieden in 400 Kilogrm. geschmolzenes, an Stearin reiches Fett, wie Ta
oder die Nebenprodukte der Kunstbutterfabrikation, eingeführt. Nac
Concentration bis auf ein Gesammtgewicht von 1200 Kilogrm. reich
man einige Kilogramm von Kochsalz, oder besser schwefelsaurem Alkal
zum Aussalzen der Seife aus. Die so gewonnene Unterlauge enthält da
Glycerin beider Fettmengen, aber nur wenig Salz und ist frei von Ätz
natron.

Um aus Seifensiederlauge das Glycerin mittels Osmose zu gewinne
(vgl. J. 1881. 938) empfiehlt H. Flemming in Kalk bei Köln (D. R. P.
Nr. 17547) die Verwendung von Guttaperchapapier, welches nur di
Salze, wenn auch langsam hindurchlässt, für Glycerin aber undurchläss
ist. Dadurch wird das bei Verwendung von Pergamentpapier erforderlich
Eindampfen der Osmosewässer erspart.

Nach F. J. O'Farrell in Dublin (D. R. P. Nr. 20275; engl
P. 1881. Nr. 3284) wird die Unterlauge eingedampft und wieder zum
Aussalzen benutzt. Nachdem dies mehrfach wiederholt ist, wird di
Unterlauge so weit eingedampft, dass das Kochsalz grösstentheils aus
krystallisirt ist. Die Mutterlauge wird nun fractionirt destillirt, und zwa
unter Luftverdünnen und Einleiten von auf 200° erhitztem Wasser

dampf, wobei zunächst Wasser, dann aber fast wasserfreies Glycerin übergeht.

Nach C. V. Clolus in Paris (D. R. P. Nr. 16 665) wird die Unterlauge zunächst ohne Erwärmung mit Salzsäure neutralisirt, wodurch sich die fetten Säuren niederschlagen. Das Filtrat wird eingedampft, wobei sich ein grosser Theil der aufgelösten Salze, und zwar wesentlich Kochsalz, ausscheidet. Ist hierbei eine Dichte der Flüssigkeit von 32° B. erreicht, so werden die Salze abgeschleudert, worauf die Flüssigkeit mit heisser Luft behandelt wird, wodurch eine weitere Entwässerung und eine fast vollständige Ausscheidung der Salze stattfinden soll. Will man die letzten Reste von Kochsalz entfernen, so setzt man einen Ueberschuss concentrirter, flüssiger Salzsäure hinzu oder leitet gasförmige Salzsäure ein, wodurch sich das Kochsalz ausscheidet. Die Salzsäure ist durch Behandeln mit heisser Luft, oder mit Hilfe von Bleioxyd aus dem Glycerin zu entfernen. Enthält die Lauge viel Natron oder kohlensaures Natrium, so wird sie eingedampft und statt mit Salzsäure mit Kohlensäure behandelt, wodurch sich Natriumbicarbonat abscheidet. Dann wird das oben beschriebene Verfahren angewendet. Die so erhaltenen Rohglycerine können durch Destillation weiter gereinigt werden.

F. Versmann in London (Engl. P. 1881 Nr. 3138) scheidet aus den Unterlaugen zunächst einen Theil der Salze durch Abdampfen aus, leitet dann Kohlensäure ein, um das vorhandene caustische und kohlensaure Natron als Bicarbonate zu fällen und osmosirt.

Ch. Thomas in Bristol und A. Domeyer in London (Engl. P. 1881. Nr. 2462) concentriren die Laugen zur Abscheidung von Kochsalz, neutralisiren mit einer Säure, trennen die abgeschiedenen Fettsäuren und Harze, concentriren die abfiltrirte Flüssigkeit weiter und schütteln das so erhaltene Rohglycerin mit Erdöl, Theerölen, Schwefelkohlenstoff u. dergl. aus, um noch weitere Verunreinigungen zu entfernen.

B. Jaffe und Darmstädter in Charlottenburg (D. R. P. Nr. 17 469 und 18 012) schlagen vor, die Seife mit schwefelsauren Alkalien auszusalzen, die erhaltenen Unterlaugen mit Schwefelsäure zu neutralisiren und die Sulfate zur Gewinnung des Glycerins durch Eindampfen auszuscheiden. — Statt Schwefelsäure kann auch saures schwefelsaures Natrium verwendet werden.

Nach P. J. Depoully und L. Droux in Paris (D. R. P. Nr. 17 299) werden die Unterlaugen der Seifensiederei neutralisirt, eingedampft und die von den auskrystallisirten Salzen getrennten Flüssigkeiten mit Oelsäure, Oel oder Talg versetzt, so dass auf 1 Molecül Glycerin etwas mehr als 1 Mol. Fettsäure kommt. Nun wird auf 200° erhitzt, das gebildete Monoleïn mit Kalk verseift, das wieder frei gewordene Glycerin entsprechend eingedampft, die Kalkseife aber mit einer Säure zersetzt, um die Fettsäure wieder verwenden zu können. — Das Verfahren verspricht wenig praktischen Erfolg (vgl. J. 1881. 941).

Bestimmung des Glycerins in Fetten. Nach J. David[1]) werden 100 Grm. des zu untersuchenden Fettes mit Barythydrat unter Umrühren erhitzt, bis aus letzterem der grösste Theil des Krystallwassers ausgetrieben ist. Die Masse wird nun vom Feuer genommen, mit 80 Kubikcentim. eines 15procentigen Alkohols versetzt, das erhaltene feste Gemisch mit 1 Liter Wasser ausgezogen und in der Lösung der überschüssige Baryt mit verdünnter Schwefelsäure ausgefüllt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat durch Abdampfen concentrirt und aus dem specifischen Gewicht der erhaltenen Flüssigkeit die Menge des Glycerins berechnet.

Firniss, Anstriche und Kitte.

Um einen Firniss herzustellen, welcher von Soda und Seife nicht angegriffen wird, soll man das hellgelbe, in Oel, Terpentin, und Alkohol lösliche Harz von Pistacia terebinthus verwenden. Der Firniss, dessen Farbe nach Belieben von hellem Grau bis zu einem schönen dunklen Braun abschattirt werden kann, ist wasserdicht, unempfindlich gegen Seife und Soda und könnte selbst bei der Bereitung von Wachstuch Verwendung finden. Da er an der Luft schnell trocknet, dürfte er auch für Glas- und Porzellanmaler von Werth sein[2]).

Zur Herstellung eines Schutzanstriches gegen die Einflüsse von Seewasser, Dämpfen u. dgl. schlägt A. B. Rodyk in London (D. R. P. Nr. 18 308) aus einer Kupferlösung mittels Zink Kupfer nieder und mischt dieses mit dem als Va-ni-shi bekannten Saft des chinesischen Oelfirnissbaums (Elaeococcus Vernicis Juss.).

Nach F. A. Haase in Weida (D. R. P. Nr. 17 847) kocht man 7,5 Kilogrm. Leinöl mit 330 Grm. Harz, 330 Grm. Bleiglätte, 50 Grm. Mennige und 50 Grm. Umbra, setzt allmählich 230 Grm. Zinkvitriol und eine Lösung von 350 Grm. Aetzkali und 350 Grm. Alaun in 15 Kilogrm. Wasser zu. Zur Herstellung der Grundirungsfarbe versetzt man 5 Kilogrm. Kreide und 1 Kilogrm. Zinkweiss mit 3 Kilogrm. Wasser, in welchem 50 Grm. Alaun gelöst wird, und mischt dazu eine Abkochung von 750 Grm. Leim mit 2 Liter Wasser. Die Farbe wird mit 2 bis 2,5 Kilogrm. des obigen Firniss gemischt und dann mit Erdöl verdünnt.

Nach W. Dauner in Salzburg (Oesterr. P. v. 8. Dec. 1880) mischt man französisches oder amerikanisches Harz innig mit Kalkbrei, lässt 24 Stunden stehen, verdampft auf einer eisernen Platte zur Trockne und pulvert. Um nun z. B. aus weichen Harzsorten schnell trocknende Lackfirnisse herzustellen, schmilzt man 100 Kilogrm. Fichtenpech, Colophonium oder Terpentin, fügt allmählich unter Umrühren 10 bis 15

1) Compt. rend. 94 S. 1477.
2) Papierzeit. 1882 S. 50.

Kilogrm. des obigen Pulvers hinzu und erwärmt noch $^1/_2$ Stunde lang, setzt vom Feuer ab und fügt nach Bedarf 25 bis 50 Kilogrm. Leinöl und 35 bis 90 Kilogrm. Terpentinöl zu.

Der desinficirende Anstrich von L. Horst in Linz a. Rh. (D. R. P. Nr. 19 217) besteht aus 5 bis 10 Th. Phenol, 15 Th. Braunstein, 10 Th. Chlorcalcium, 50 Th. China Clay, 20 Th. Infusorienerde und 10 Th. Dextrin oder arabischem Gummi.

Um die Klebrigkeit von Lack rasch zu beseitigen, werden nach J. H. Reinhardt in Würzburg (D. R. P. Nr. 19 220) die lackirten Gegenstände in geschlossenen Räumen der Einwirkung bewegter ozonisirter Luft ausgesetzt. — Die japanesische Lackindustrie wird besprochen [1]).

Um Oelfarbenanstriche gegen hohe Temperaturen widerstandsfähig zu machen soll nach R. Prasser in Waldsee, Württemberg (D. R. P. Nr. 17 459) die zu behandelnde Fläche zunächst mittels einer mit Gyps gemischten Tinctur aus in Spiritus gelöstem Schellack, Kampher und Oelfirniss grundirt werden, dann wird der mit der Tinctur angeriebene Farbstoff aufgetragen.

Zur Herstellung eines Untergrundes für Oelfarbenanstrich mischt man nach O. Kall in Heidelberg (D. R. P. Nr. 18 307) 10 Th. geschlagenes Blut mit 1 Th. zerfallenem Kalk und entfernt nach längerem Stehen die an die Oberfläche getretenen unreinen Theile. Man sticht die feste Masse von dem kalkigen Bodensatze ab, rührt diesen mit Wasser auf, lässt absitzen und giesst die klare Flüssigkeit zu der festen Masse, welche man 10 bis 12 Tage ruhig stehen lässt, nachdem man zuvor eine Lösung von übermangansaurem Kalium hinzugefügt hat. Die Mischung wird mit Wasser auf die Consistenz eines dünnflüssigen Leimwassers gebracht und soll dann zum Grundiren der mit einem Oelfarbenanstrich zu versehenen Flächen verwendet werden.

Die wasserdichte Anstrichmasse von G. Gehring in Landshut (D. R. P. Nr. 19 298) wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von 60 Th. Paraffin, 15 Th. Wachs und 30 Th. palmitinsaurer Thonerde, letztere erhalten durch Fällen einer Lösung von Palmölseife mit Alaun. Die zu bestreichenden Steine, Metalle, Holz u. dgl. werden auf 60 bis 90° erwärmt und dann mit der geschmolzenen Masse bestrichen. Für Faserstoffe wird ein Gemisch verwendet von 60 Th. Paraffin, 20 Th. Aluminiumpalmitat und 10 bis 15 Th. gelbem Wachs in Leinölfirniss gelöst, welcher mit 6 bis 15 Th. Terpentinöl versetzt wird.

Zur Herstellung eines Rostschutzanstriches wird nach A. Riegelmann in Hanau (D. R. P. Nr. 19 642) die gewöhnliche Leinölfarbe mit 10 Proc. gebrannter Magnesia, Baryt oder Strontian, sowie mit Mineralöl versetzt. Dadurch soll die freie Säure der Farbe neutra-

1) Chemikerzeit. 1882 S. 1423.

lisirt und in Folge der alkalischen Reaction das Eisen vor Rost geschütz werden. Um Eisen in der Erde rostfrei zu erhalten, wird es mit einen Gemisch von 100 Th. Fichtenharz, 25 Th. Guttapercha, 50 Th. Paraff und 20 Th. Magnesia nebst Mineralöl bestrichen. Dem 20 bis 30 Proc Magnesia oder gebrannten Dolomit enthaltenden Anstrich für Maschinen theile wird, damit derselbe nicht eintrockne, Vaseline zugesetzt.

Um mit Wasser verdünnbare, nach dem Trocknen unlösliche Farb bindemittel zu erhalten, werden nach F. G. Sponnagel und E Jacobsen in Berlin (D. R. P. Nr. 20 281) trocknende Oele oder Wach mit Alkali verseift oder mit 5 bis 10 Proc. phosphorsaurem, wolfram saurem oder borsaurem Natrium zu einer Emulsion zusammengerühr In diese oder in den Seifenleim wird sodann Caseïn bis zur Sättigun eingetragen. Die dickflüssige Masse wird vor dem Gebrauch mit Wasse stark verdünnt und mit Körperfarben gemischt.

Zur Herstellung wetterbeständiger Wandgemäld auf Verputz wird nach A. Keim in München (D. R. P. Nr. 19 21 der Untergrund aus einem Mörtel von Kalk, Quarzsand, Infusorienerd und Wasser hergestellt. Der darüber gebrachte Malgrund besteht a 4 Raumtheilen Quarzsand, 3,5 Marmorsand, 0,5 geglühter Infusorienerd 1,5 dickem Kalkbrei. Nach dem Trocknen wird derselbe mit Kiese fluorwasserstoffsäure überstrichen und mehrere Male mit Kaliwassergl imprägnirt. Als Farben werden Erdfarben verwendet, die längere Ze mit Kaliwasserglas digerirt worden sind. Nach dem Verdünnen wi mittels Ammoniumcarbonats die Kieselsäure des Wasserglases ausg schieden, welche in inniger Mischung mit den Farben bleibt. Die au gewaschenen Farben werden dann noch mit Thonerde- und Magnesi hydrat versetzt, fein gerieben und in teigartiger Consistenz aufbewahr Die Bilder werden mittels eines Zerstäubungsapparats mit einer Flüssi keit fixirt, welche durch Erhitzen von 2 Liter Kaliwasserglas, 1 Li Aetzammoniak, 100 Grm. Aetzkali und 120 Grm. Marmorpulver u Abgiessen vom Rückstand zu erhalten ist. Nach dem Fixiren, was bis 5 Mal bei einer Temperatur von 38 bis 50° zu geschehen hat, wi das Gemälde mit kohlensaurem Ammoniak, dann mit Wasser gewasch und schliesslich mit einer Lösung von Paraffin in Petroleumäther od dergleichen imprägnirt. Antike Wandmalereien werden durch Imprä niren mit einer Paraffinlösung conservirt, Fresco- und stereochromisc Malereien dadurch, dass die schadhaften Stellen allmählich mit Kieselflu wasserstoffsäure und Wasserglas getränkt, dann mit den, wie oben erwäh präparirten Farben (die mit Wasserglaslösung aufgetragen werd können) bemalt und event. mit Fixirungsmasse behandelt und schlie lich mit Paraffin imprägnirt werden. — Das Verfahren hat sich berei bewährt.

W. Reissig in München (D. R. P. Nr. 17 462) will die aus Lein firniss und Russ bestehende Druckerschwärze mit Eisenve bindungen oder metallischem Eisen versetzen, damit selbst nach B seitigung der Schwärze durch Nachweis des in das Papier gedrungen

Eisens etwaige Fälschung erkannt werden kann. — H. Günther in Berlin (D. R. P. Nr. 16 905) kocht 45 Th. Anthracenöl mit 5 Th. Kupferchlorid und fügt 40 Th. Pech oder Asphalt, 12 Th. Schmierseife, 5 bis 8 Th. Thran und 3 bis 15 Th. alkohollösliche Anilinfarbe hinzu. Zur Beseitigung des unangenehmen Geruches des Anthracenöles soll dasselbe bei Temperaturen über 100° mit Chlorgas oder Salpetersäure behandelt werden. Zur Herstellung eines Lederschmiermittels wird Anthracenöl mit 15 Proc. Thran gemischt.

Stiefelwichse wird nach E. Heim in Kaufering, Oberbayern (D. R. P. Nr. 18 119) hergestellt aus 100 Th. Bienenwachs, 300 Th. Terpentinöl, 40 Th. Copallack, 35 Th. Borax und 25 Th. Kienruss. — Heim (D. R. P. Nr. 19 297) schmilzt ferner zur Herstellung von Stiefelwichse 90 Th. Bienenwachs oder Ceresin, 30 Th. Spermacet, 350 Th. Terpentinöl mit 20 Th. Asphaltlack und fügt 10 Th. Borax, 20 Th. Kienruss, 10 Th. Berlinerblau und 5 Th. Nitrobenzol hinzu.

Zur Herstellung wasserundurchlässiger, säurefreier Wichsen und Polituren für Leder, Holz, Stein und Metall löst man nach G. Glafey in Nürnberg (Oesterr. P. v. 8. Okt. 1881) 1 Th. Seife in 30 Th. siedendem Wasser, setzt 2 Th. Carnaubawachs zu und kocht, bis sich das Wachs fein vertheilt hat. Nun fügt man Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis die Flüssigkeit sich klärt. Je nach der Farbe und Verwendung der Wichse fällt man nun diese Wachslösung z. B. für weisse Farbe mit Alaun und Zinkvitriollösung, für Lederfarbe mit Eisenvitriollösung, für schwarze Wichse mit Eisen- und Kupfervitriollösung und erzielt so Niederschläge von fettsauren und carnaubawachssauren Verbindungen mit den Oxyden oben erwähnter Salze. Nach dem Auswaschen derselben werden diese Verbindungen mit 2 Proc. Ammoniak und entsprechenden Farbniederschlägen, für Schwarz z. B. aus Blauholz-Abkochung und saurem chromsaurem Kalium erzeugt, vermischt.

J. Nicolet in Lyon (D. R. P. Nr. 19 048) löst zur Herstellung von Stiefelwichse 150 Th. Wachs und 15 Th. Talg in einem 110 bis 120° heissen Gemisch von 200 Th. Leinöl, 20 Th. Glätte und 100 Th. Melasse, setzt 103 Th. Kienruss hinzu, verdünnt nach dem Erkalten mit 280 Th. Terpentinöl und mischt schliesslich eine Lösung von 5 Th. Gummilack und 2 Th. Anilinviolett in 35 Th. Alkohol hinzu.

Ein für manche Verhältnisse sehr geeigneter Kitt, welcher gegen Chlorgas und Säuredämpfe widerstandsfähig ist, wird nach H. Flemming[1]) erhalten, wenn man die Rückstände der Glycerindestillation, welche in dickflüssiger Form in den Handel kommen, mit gesiebtem, trockenem Thon zu einer plastischen Masse vermengt. Es sind dabei etwa 3 Gew.-Th. Thon auf 1 Gew.-Th. Glycerinrückstand erforderlich. Bei einem Versuch blieb der Kitt unter stundenlanger direkter Einwirkung von trockenem Chlorgas ganz unverändert und verlor

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 203.

auch seine plastischen Eigenschaften nicht. Der Glycering
Gemenges verhindert ein Austrocknen bei der Temperatur, welc
entwickelungsapparate und Salzsäurecondensationen gewöhnli
Nicht anwendbar ist der Kitt da, wo er atmosphärischen Einfl
gesetzt ist, weil durch die Niederschläge das Glycerin ausgezo
Man bereite ihn stets frisch, da er beim Lagern aus der Luft Fe
anzieht. — F. Forsyth in Worcester (Engl. P. 1880 N
empfiehlt als Kitt Gemische von Bleiglätte und Glyce
J. 1880. 444).

L. E. Andés[1]) bespricht die trocknenden Oele.

Kautschuk, Guttapercha, Celluloid u. dgl.

Der Gummibaum, Ficus elastica, bildet in Uruguay se
Bäume bis zu 20 Meter Höhe. Die grossen ovalen Blätter ha
Sacc[2]) folgende Zusammensetzung:

Kautschuk	0,30
Zucker	1,10
Rother Gerbstoff	1,00
Fibrin	1,80
Grünlichblaues Wachs	0,43
Stärke	5,37
Holzsubstanz	17,00
Asche	0,27
Wasser	72,73
	100,00

Zur Herstellung vulkanisirter, geschlossener
Gegenstände aus Gummi werden nach C. Poppenha
Hamburg (D. R. P. Nr. 17 445) die einzelnen Theile, aus den
der herzustellende Gegenstand zusammensetzt, in den zugehörigen
theilen aus dem Gummiteig fertig geformt, darauf nach Entfern
inneren Folie an den Kanten durch Pressung verbunden und di
haltenen Gegenstände entweder in der geschlossenen Form oder,
die Gegenstände an der Aussenseite in Folie eingeschlossen
letzterer unter gleichem äusseren und inneren Druck, den
Anbringen einer kleinen Oeffnung erhält, vulkanisirt.

Tour-du-Breuil[3]) macht den Vorschlag, das Vul
des Kautschuks statt unter Dampfdruck in einer
Lösung von Chlorcalcium u. dgl. auszuführen, welche in
auf die zur Verbindung von Schwefel mit Kautsch
Temperatur gebracht wird (vgl. Hartgummi S. 416).

1) Die trocknenden Oele, ihre Eigenschaften
Veränderungen, sowie Fabrikation der Firnisse u. s.
Andés. Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn.

2) Compt. rend. 94 S

3) Mon. Prod. chim

Paraffiniren von Kautschukwaaren. Nach dem Vorschlage von U. Kreusler in Bonn (D. R. P. Nr. 18740) werden die fertigen Kautschukwaaren, um sie vor dem Hart- und Rissigwerden zu schützen, in ein 100° warmes Bad von Paraffin getaucht, dann in einen auf etwa 100° erwärmten Trockenraum gebracht. — In entsprechender Weise macht W. Hempel[1]) den Vorschlag, Gegenstände aus vulkanisirtem Kautschuk in Gefässen aufzubewahren, welche etwas Erdöl u. dgl. enthalten. Alte hart gewordene Gegenstände werden in kürzester Zeit wieder weich, wenn man sie in einem Gefäss mit Schwefelkohlenstoffdampf zusammenbringt. Auf die Dauer ist jedoch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfes zu stark, es muss darum der so weich gemachte Gummi später ebenfalls in Petroleumdampf gebracht werden. — E. Johanson[2]) bringt die Kautschukgegenstände zu demselben Zweck in verschlossene Flaschen, daneben ein mit etwas Ammoniakflüssigkeit gefülltes, zur Spitze ausgezogenes Röhrchen.

Verarbeitung von Gummiabfällen. Nach N. Ch. Mitchell in Philadelphia (D. R. P. Nr. 18136) werden 1000 Kilogrm. Abfälle mit 300 bis 500 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° oder mit 400 bis 750 Kilogrm. Salzsäure unter Einleiten von Dampf oder unter Druck erhitzt. Ein Zusatz von Fluorwasserstoffsäure oder von 18 Liter Benzin soll die Abscheidung der Gewebe und mineralischen Beimengungen bei der nachfolgenden Behandlung in einer Waschmaschine erleichtern.

F. Clouth[3]) construirte Doppelösenschrauben für Gummitreibseile (vgl. Guttaperchapapier S. 1036).

Die Preise des Rohgummis[4]). Der Verbrauch des Kautschuks hat seit 10 Jahren ganz gewaltig zugenommen und, wenn auch die Produktion desselben glücklicherweise ebenfalls gestiegen ist, so sind doch die vorhandenen Lager sehr zusammengeschmolzen. Es betrug die Produktion von Para-Kautschuk:

im J. 1870	etwa 5 000 000	Kilogrm.
1875	„ 7 000 000	„
1880	„ 8 500 000	„
1881	über 9 000 000	„

Aehnliche Verhältnisse finden bei den zahlreichen übrigen Kautschuksorten statt. Eine Folge dieses bedeutend gesteigerten Verbrauches ist die erhebliche Preiszunahme sämmtlicher Sorten Rohgummi gewesen. Während i. J. 1878 durchschnittlich das Pfund englisch (= 453,6 Grm.) von Para 2 Shilling kostete, ja zeitweilig bis auf 1 S. 8 d. zurückging, hob sich dieser Preis im Laufe des J. 1879 allmählich auf 3 S., um in Folge von Speculationen im September ganz plötzlich bis auf 4 S. zu steigen. Während des ganzen Jahres 1880 fanden sehr bedeutende Schwankungen in dem Preise statt, indem derselbe zeitweilig unter 3 S. zurückging, um dann plötzlich wieder sich bis nahe an 4 S. zu heben. Im J. 1881 war der Preis weniger schwankend und bewegte sich

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 914.
2) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1882 S. 328.
3) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *485.
4) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 323.

meistens zwischen 3 S. 3 d. und 3 S. 6 d.; letzteres war auch der Preis bis Anfang März dieses Jahres. Von da begann eine solche rasche Preiserhöhung, wie sie selbst i. J. 1879 nicht dagewesen war. Der Preis stieg in wenig Wochen auf 4 S. und erhob sich im Laufe des Monats April auf 4 S. 7 d., während in Para selbst das Kautschuk sogar 4 S. 9 d. kostet, und allem Anschein nach werden diese Preise noch eher steigen als fallen. Eine naturgemässe Folge dieser ganz aussergewöhnlichen Preiserhöhung ist die Vertheuerung der Fabrikate aus Kautschuk um 20 bis 25 Proc. gewesen. Sollten diese hohen Preise sich behaupten, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass man auf Ersatz des Kautschuks in der Technik Bedacht nimmt, obschon es wohl keinen Stoff gibt, welcher alle die vorzüglichen Eigenschaften desselben in sich vereinigt.

Ueber die Herstellung von Celluloid macht H. Echenoz[1] kurze Mittheilungen (vgl. J. 1881. 949).

Gerberei und Leim.

Nach Versuchen von Müntz und Schön[2] verlieren die Gerbereirinden beim Aufbewahren an Gerbstoff. Eine Birkenrinde mit 15,8 Proc. Tannin hatte nach 1½jähriger Aufbewahrung nur noch 8,2 Proc., Eichenrinde statt 14,8 Proc. nach 14 Monaten nur noch 8,7 Proc. Gerbstoff. Der Gerbstoff wird unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes unter Entwickelung von Kohlensäure in nicht mehr gerbende Stoffe übergeführt. Sehr rasch nimmt der Gerbstoff ab, wenn die Rinde dem Regen ausgesetzt ist, ziemlich schnell auch, wenn sie beim Einsammeln nass war, oder an feuchten Orten aufbewahrt wird.

Brühenmesser und ihre Anwendung bespricht A. Eberz[3]. Zum Vergleich wurde eine Anzahl Brühen aus dem Betriebe mit Brühenmesser, Aräometer und Mohr'scher Waage, daneben der Gehalt an Gerbsäure und Extract bestimmt (siehe Tabelle S. 1045).

Es wurden ferner 750 Grm. Lohe mit 4 Liter Wasser übergossen und einige Tage sich selbst überlassen. Die Brühe wurde dann, nachdem Vorkehrungen getroffen waren, den feinen Lohstaub fernzuhalten, mit einem Heber vollständig klar abgezogen, untersucht, der nicht zur Untersuchung nöthige Theil wieder auf ein neues abgewogenes Quantum frischer Lohe derselben Sorte gegeben, nach einigen Tagen wieder abgezogen, untersucht, und diese Operation noch zweimal wiederholt und so vier Brühen von steigender Concentration gewonnen. Es wurden zu diesen Versuchen zwei Lohen benutzt, eine holländische prima, die 25,18 Proc. Gesammtextract enthielt, wovon 12,28 Proc. leicht lösliche und 1,37 Proc. schwer lösliche Eichengerbsäure waren, und eine ungarische prima Rinde, deren Gehalt an Gesammtextract sich auf 22,45 Proc. stellte, wovon 7,70 Proc. leicht lösliche und 2,97 Proc. schwer lösliche Eichengerbsäure waren. Die Untersuchung ergab (siehe Tabelle S. 1046):

1) Génie civ. 1882 S. 473.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 4 S. 583.
3) Gerberzeit. 1882 S. 41, 290.

Bezeichnung.	Temperatu[r] der Gru[be]	Eitner Brühenmesser	Tauber Barkometer	spec. Gew. Aräometer	spec. Gew. Mohr'sche Waage	Geha[lt] an Ger[bstoff]	Gehal[t] Nic[ht]gerbs[toff]	Extract
		Grade	Grade			Proc.	Proc.	Proc.
Beste Sauerbrühe aus den Auslaugegefässen für Sauerloh; kräftige, stark saure Brühe, die an der Luft hell bleibt, klar ist und eine ziemlich hellbraune Farbe besitzt	14°	6,5	4,5	1,0085	1,0078	0,374	0,296	1,864
Zweitbeste Sauerbrühe aus den Auslaugegefässen für Sauerloh; schwächer und nicht so sauer als Nr. 1, aber immer noch gut, auch von etwas hellerer Farbe als Nr. 1, aber trübe	9,75	4,5	3,5	1,0070	1,0065	0,324	0,306	1,426
-ittbeste Sauerbrühe aus den Auslaugegefässen für Sauerloh; schwache, klare -ühe von hellgelber Farbe, und nur sehr schwach saurem Geschmack	10,5	2	2	1,0030	1,0025	0,240	0,134	0,708
-chteste Sauerbrühe aus den Auslaugegefässen für Sauerloh; ganz schwache, -e Brühe von ganz heller Farbe, ohne jeden sauren Geschmack. Das Loh -de zuletzt mit warmem Wasser abgetränkt und daher die höhere Temperatur	16,5	1,5	1,5	1,0015	1,0013	0,156	0,072	0,482
-rbrühe von drittsätzigem Loh, das etwa 4 Monat auf den Ledern gelegen -natte, klare kräftige stark saure Brühe von hellbrauner Farbe, die an der Luft bald schwärzlich wird	8,5	7	4,5	1,0080	1,0082	0,345	0,402	1,960
Sauerbrühe von erstsätzigem Loh, das nach Verbrauch der Brühe 1 mal mit warmem Wasser abgetränkt wurde. Klare Brühe von heller Farbe und fadem Geschmack, ohne eine Spur von Säure	8,5	1,5	2	1,0030	1,0029	0,139	0,110	0,784
-uerbrühe von zweitsätzigem Loh, das nach Verbrauch der Brühe 2 mal mit -varmem Wasser abgetränkt wurde. Klare, ganz helle Brühe von widrigem, -einahe faulem Geschmack und natürlich vollständig frei von Säure	9,0	0	1,5	1,0010	1,0006	0,039	0,033	0,170
-ühe aus einer versetzten erstsätzigen Grube, die 1 Monat steht. Trübe, hellfarbige Brühe von mässig starkem saurem Geschmack	6,0	5	3,5	1,0060	1,0057	0,179	0,178	1,368
Brühe aus einer versetzten, zweisätzigen Grube, die 3 Monat steht. Klare, kräftige, stark saure Brühe von hellbrauner Farbe, die an der Luft bald schwärzlich wird	9,0	8,5	5,5	1,0110	1,0107	0,390	0,362	2,182
Brühe aus einer versetzten dreisätzigen Grube, die 1 Monat steht. Klare, sehr kräftige, gerbstoffhaltige und stark saure Brühe von dunkelbrauner Farbe, die an der Luft unverändert bleibt	7,0	11	7	1,0145	1,0136	0,590	0,368	2,956

Bezeichnung	Extraction	Bestimmungen bei 15°				Gehalt an Eichengerbsäure	Gehalt an Nichtgerbsäure	Gesammt-Extractgehalt	Extractasche
		Eitner Brühenmesser	Tauber Barkometer	spec. Gew. Aräometer	spec. Gew. Mohr'sche Waage	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Holländische prima Spiegelrinde	1.	2,5	2	1,0030	1,0032	0,32	0,15	0,95	0,10
	2.	5,5	4	1,0070	1,0062	0,90	0,71	1,88	0,16
	3.	8	6	1,0100	1,0098	1,43	0,96	2,63	0,25
	4.	10	7,5	1,0135	1,0130	1,98	1,28	3,34	0,30
Ungarische prima Spiegelrinde	1.	2,5	2	1,0035	1,0031	0,34	0,12	0,72	0,09
	2.	6	4	1,0075	1,0070	0,88	0,41	1,56	0,12
	3.	10	6	1,0115	1,0113	1,26	0,62	2,64	0,14
	4.	14	8	1,0170	1,0163	2,90	0,81	3,61	0,18

Der Gehalt an Nichtgerbsäure stellt sich somit ziemlich gleich, während bei dem Gehalt an Gerbsäure grössere Unterschiede zu Tage treten. Die Holländische Lohe, reicher an Gesammt- und leicht löslichem Gerbstoff, sowie auch an Extractionsstoffen, liefert bei der vierten Extraction weniger Gerbstoff und weniger Extract als die in dieser Beziehung geringere Ungarische Lohe. Den Grund hierfür müssen wir wohl darin suchen, dass die eine Lohe leichter, die andere eben schwerer extrahirbar ist. Im Allgemeinen finden wir, dass die Aräometer wohl dazu geeignet sind, Brühen, die genau nach derselben Methode und mit demselben Material dargestellt sind, annähernd zu vergleichen. Zur Beurtheilung von nach verschiedenen Verfahren oder aus verschiedenen Materialien dargestellten Brühen, sind sie unzuverlässig; hier kann nur eine eingehende Analyse entscheiden. — Eberz[1]) stellt ferner die wichtigsten älteren Arbeiten über den Gerbstoffgehalt der Eichenrinde zusammen (vgl. S. 524).

Zur Darstellung von Juchtenharz wird nach C. Heintzel in Lüneburg (D. R. P. Nr. 17 191) trockene Birkenrinde mit Alkohol ausgezogen. Nach Abdestillation des Alkohols wird das zurückbleibende Harz gepulvert, mit 3 Th. Kalkhydrat gemischt und destillirt. Das überdestillirende Oel verharzt bald. Das Harz von aromatischem Juchtengeruch löst sich leicht in Oelen und in Alkohol.

Ueber die Extractgerberei liegen sehr weitläufige Auseinandersetzungen vor zwischen W. Eitner[2]) und O. Kohlrausch[3]), auf welche verwiesen werden muss (vgl. J. 1881. 957).

Zum Entkalken und Beizen der Häute und Felle werden nach R. A. Wirbel u. Comp. in Haynau (D. R. P. Nr. 16 871) Zucker, Stärke oder Dextrin enthaltende Stoffe unter Zusatz von kohlensaurem

1) Gerberzeit. 1882 S. 120 bis 285.
2) Der Gerber 1882 S. 1 bis 245.
3) Gerbercourier 1882 Nr. 32.

Calcium in Milchsäuregährung, dann in Buttersäuregährung versetzt. Das erhaltene buttersaure Calcium wird in buttersaures Alkali und dieses unter Zusatz von phosphorsauren Alkalien in Doppelverbindungen übergeführt, welche statt Hundemist u. dgl. zum Entkalken und Beizen verwendet werden sollen. — Als Enthaarungsmittel empfiehlt J. Blumm (Engl. P. 1881 Nr. 2047) ein Gemisch von Schwefelbaryum, gepulverte Veilchenwurzel und Alkannawurzel.

Um schnell Leder herzustellen, empfiehlt C. Pavesi[1]) das zum Auslaugen der Rinden verwendete Wasser mit Holzessig anzusäuren. — Beim Gerben von Fellen und Häuten mittels Vallonia, Eichenrinde, Catechu und ähnlichen Gerbmaterialien wird nach G. L. Loversidge (D. R. P. Nr. 18487) den Bädern Borax oder Borsäure und für etwas schwere Häute ausserdem noch Citronensäure hinzugesetzt. Die Häute kommen in zwei Bäder von zunehmender Stärke, in denen sie unter Umwenden ein bez. zwei Tage bleiben. Es folgt ein drittes concentrirteres Bad während zwölf Tage, welches durch Zugeben von Gerbmaterialien auf gleicher Stärke gehalten wird. Ein viertes Bad von noch grösserer Concentration kommt nur für stärkere Häute während sechs Tagen in Anwendung. Im dritten und vierten Bade wird zwischen den Häuten eine dünne Schicht Vallonia u. dgl. ausgebreitet. Durch die Zusätze wird die Gerbung beschleunigt und eine grössere Aufnahme von Gerbstoff ermöglicht.

Bei dem Schnellgerbverfahren von J. Th. Monneins in Gironde (D. R. P. Nr. 17829) soll Weinsäure oder Weinstein den Gerbmitteln, wie Eichenlohe, Catechu u. dgl. zugesetzt werden. W. Eitner[2]) hält einen Zusatz von Weinsäure zur Gerbebrühe für deutsche Gerbereien unter Beibehaltung der sonst üblichen Methode für fehlerhaft. In französischen Gerbereien ist der Zusatz einer organischen Säure, entweder Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure oder Essigsäure, nur deshalb oft vortheilhaft, weil man in Frankreich die Grubengerbung viel süsser führt als in Deutschland.

Zur Herstellung von Transparentleder für Treibriemen und Nähschnüren wird nach Starck u. Comp. in Mainz (D. R. P. Nr. 16771) die gereinigte Blösse wiederholt mit einer Mischung von 100 Th. Glycerin, 0,2 Th. Salicylsäure, 0,2 Th. Pikrinsäure und 2,5 Th. Borax bestrichen, fast getrocknet, im Dunkeln mit einer Lösung von doppelt chromsaurem Kalium getränkt, dann völlig getrocknet und beiderseits mit Schellackfirniss bestrichen.

Bei dem Gerbapparate von Michel, Kollen u. Hertzog in Reims (*D. R. P. Nr. 17768) enthält die mit Latten versehene Gerbetrommel eine durchlochte Scheidewand, damit die Brühe entsprechend circuliren kann[3]).

1) Giorn. Farm. Chim. 31 S. 49.
2) Gerber 1882 S. 39.
3) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 247 S. *552.

Zur Weissgerbung werden nach E. Harcke in Königslutter (D. R. P. Nr. 16022) die Häute wie bei Alaungerbung in einer Lösung von Alaun und Kochsalz oder von den anderen hierbei bereits verwendeten Aluminiumsalzen, denen man Kreosot oder Carbolsäure hinzusetzt, gegerbt. Zur Herstellung von künstlichem Leder werden Zeuge mit einem Niederschlag bestrichen, den man durch Fällung einer mit Kreosot oder Carbolsäure versetzten Alaun- oder Kochsalz-Lösung mittels Leimlösung erhält, oder die Zeuge werden zuerst mit Leimlösung getränkt und dann mit der Lösung von Alaun, Kochsalz und Kreosot bez. Carbolsäure behandelt.

Nach J. Josephi in Schwerin (D. R. P. Nr. 20250) werden zur Herstellung von Handschuhleder leichte Thierfelle durch Kalk enthaart, abgespült und 1 bis 2 Tage lang in Kalkwasser gelegt. Die Felle werden gewalkt und gespült, dann 6 Stunden lang in Erdölbenzin gelegt, gepresst und getrocknet. Das so gegerbte Leder wird durch Schmieren, Abstossen, Krispeln, Närben u. s. w. zugerichtet. Um fertige lohgare Leder geschmeidiger und elastischer zu machen, werden sie in warmem Wasser aufgeweicht, in Benzin gelegt, getrocknet und geschmiert. Fischhäute werden geschuppt, etwas eingetrocknet, in warmem Wasser aufgeweicht, in Benzin gelegt und dann wie Leder behandelt.

H. Putz[1]) empfiehlt die animalische Gerbung (J. 1879. 1123) in Verbindung mit Lohgerbung.

Um Kalbfelle als Ersatzmittel für Seehunds- und Astrachanfelle benutzen zu können, werden sie nach P. Bernard (Oesterr. P. v. 7. Okt. 1882) 2 Tage lang in ein 60° warmes Bad gelegt aus 100 Liter Wasser, 6 Kilogrm. Salz, 6 Kilogrm. Alaun und 1 Kilogrm. Vitriolöl, dann 4 Stunden in ein Bad aus 100 Liter Wasser, 2 Kilogrm. gelöschtem Kalk, 2 Kilogrm. Salz, 2 Kilogrm. Alaun und 2 Kilogrm. Schwefelsäure, schliesslich in ein Färbbad aus 100 Liter Wasser, 3 Kilogrm. Campecheholzextract, 6 Kilogrm. Gelbholzextract, 6 Kilogrm. Kupfervitriol, 6 Kilogrm. Eisenvitriol, 7 Kilogrm. Grünspan, 6 Kilogrm. Vitriol, 2 Kilogrm. Eisenlösung und 2 Kilogrm. Arsenik. — Es bedarf wohl kaum des Hinweises, dass sich in diesen Bädern einige Stoffe in ihren Wirkungen völlig aufheben.

Zur Metallgerbung wird von W. Jungschläger sen. in Kirchen a. d. Sieg (D. R. P. Nr. 16306) die rohe Haut in eine Wasserglaslösung von 4° B. gelegt, bis sich die Haare entfernen lassen. Die enthaarte Haut kommt in eine Lösung von 2 Th. Alaun, 0,6 Th. Kochsalz, 0,6 Th. Kupfervitriol und 0,2 Th. Zinkvitriol in 100 Th. Wasser. Während 5 Tagen bringt man die Haut in immer concentrirtere Lösungen und lässt sie endlich in der concentrirtesten, aus 10 Th. Alaun, 3 Th. Kochsalz, 3 Th. Kupfervitriol und 1 Th. Zinkvitriol in 100 Th. Wasser 8 Tage liegen. Darauf wird die Haut bei 20 bis 30° getrocknet und

1) Der Ledermarkt 1882 S. 293.

dann bei 35 bis 42° mit Talg, Stearin u. dgl. getränkt. Die eingefettete Haut wird in eine mit Soda versetzte Seifenlösung gebracht, um die Metallsalze zu fixiren und die Fette theils zu verseifen. Dann werden die Häute wie lohgares Leder zugerichtet.

Legt man nach E. Harcke in Königslutter (D. R. P. Nr. 19 633) in eine Harzlösung, welche aus einem Hartharz, besonders Kolophonium, mittels Steinkohlenkreosots oder Carbolsäure und Aetzkali oder Natronlösung in Wasser hergestellt ist, eine enthaarte, rohe Haut bis zur Sättigung und lässt darauf das Bad eines Thonerdesalzes, endlich ein solches von Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz folgen, so bekommt man nach dem Trocknen Sohlleder. Hatte man vorher die Haut gekalkt, so erhält man durch dasselbe Verfahren Oberleder. Soll dasselbe mehr weich und weniger wasserdicht ausfallen, so lässt man die Harzlösung bezw. den Harzzusatz fort. Hat man Eisenchlorid zur Gerbung oder Kalkmilch zur Herstellung der Farbe verwendet, so entfernt man das überschüssige Chlor oder den gebildeten Gyps durch ein Bad von unterschwefligsaurem Natron und zieht das neu gebildete Salz durch Wasser aus.

C. Pavesi (vgl. S. 1047) empfiehlt als Gerbmittel essigsaures Eisenoxyd. — C. Vanderstraeten in Jemappes (Oesterr. P. v. 6. Mai 1882) will die Häute zunächst mit Valonen u. dgl. pflanzlichen Gerbmitteln, dann mit chromsaurem Kalium, Thonerdesalzen u. dgl. behandeln, schliesslich mit einer Leimlösung tränken.

Zur Herstellung von künstlichem Leder löst H. S. Chase in Boston (*D. R. P. Nr. 17 722) in einem mit Rührer versehenen Bottich Guttapercha in Naphta auf und knetet dann Zinkweiss oder andere Mineralfarben hinein. Die so erhaltene Masse wird auf eine Unterlage von Webstoff oder Papier aufgetragen.

Zur Herstellung von künstlichem Leder verarbeitet M. S. Hurwitz in Berlin (D. R. P. Nr. 17 677) vorher gefärbte pflanzliche oder thierische Stoffe zu filzartigen Tafeln oder Rollen und tränkt sie mit einer Mischung, aus 18 Kilogrm. Leinsaat, 6 Kilogrm. Ochsenblut, 5 Kilogrm. Glycerin und 100 Kilogrm. Flusswasser, welche bis zur Syrupdicke eingedampft und durch Filtriren oder Sieben vom Bodensatz befreit ist. Die getrockneten Tafeln erhalten durch Pressen zwischen den sogenannten Pressspänen eine dem Leder ähnliche Fläche. Man bestreicht sie mit einem Gemisch aus gekochtem Leinöl und Sepiaknochen, dann mit erwärmtem Terpentinöl, um sie wasserdicht zu machen.

Zur Herstellung von Kunstleder werden nach E. Pollak in Wien (D. R. P. Nr. 18 662) ungefettete Lederabfälle in einem dünnen Stärkekleister, der mit etwas Gummi arabicum und etwa 1 Proc. Alaun versetzt ist, geweicht, dann mit dickem Kleister einzeln bestrichen, in viereckigen Formen über einander gelegt und durch Hämmern zu Platten geklopft. Die Platten werden in e … on Natronseife gelegt und, nachdem sie durchfeuchtet, ir … Presse verdichtet und getrocknet. Gefet … lösung,

dann in eine Zinksulfatlösung, presst, bestreicht mit Kleister und hämmer zu Platten.

Nach M. E. Cohn und Wollheim in Berlin (D. R. P. Nr. 1961[…] werden gewaschene Lederabfälle in ein Bad mit etwas Aetznatron ode[r] Aetzkali gebracht. Nach dem Aufschwellen setzt man dem Bade doppel[t] kohlensaures Natron hinzu, um einer Gallertbildung des Leders vorzu[-] beugen. Die Masse wird unter Schlagen gewaschen, im Zerreisswo[lf] zerrissen, hierauf mit Wasser angerührt, sorgfältig mit Salzsäure neu[-] tralisirt und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Andererseits werde[n] getrocknete thierische Sehnen geklopft, auf einem Krempel zu einen wollähnlichen Stoffe zerrissen, kurze Zeit in ein Salzsäurebad gebrach[t] und stark gepresst, wodurch die Sehnenwolle in einen leimähnlichen Zu[-] stand übergeht. Von der so vorbereiteten Sehnenwolle setzt man 5 bi[s] 10 Proc. den Lederabfällen hinzu und verarbeitet das Ganze auf de[r] Papiermaschine zu Tafeln. Auf dem Langsiebe werden beide Seiten der Tafeln mit einer Mischung aus gleichen Theilen einer concentrirten Alaun- und Kochsalzlösung besprengt, wodurch die Sehnenwolle wieder die faserige Textur annimmt und dabei die Lederfasern verkittet. Das Fabrikat wird auf einer Seite mit einer verdünnten Lösung von Kaut[-] schuk in Schwefelkohlenstoff bestrichen, worauf diese Seite durch Närben etc. ein lederähnliches Ansehen erhält.

Zur Herstellung plastischer, dem Leder ähnlicher Massen wird nach J. Wolff in Mannheim (D. R. P. Nr. 20483) der bei der Reinigung des Baumwollsamenöles erhaltene trockene Rückstand mit Fetten, Oelen, Paraffin, Ceresin, Wachs, Harzen u. dgl. in verschiedenen Verhältnissen, ferner mit Graphit, Zinnober, Russ u. dgl. gemischt, dann mit Schwefelpulver oder Schwefelkohlenstoff gemengt. Die so erhaltene Masse wird auf 80 bis 150° erwärmt.

Mineralfett (Vaseline u. dgl.) eignet sich nach W. Eitner[1] in Verbindung mit Talg, Degras u. dgl. sehr wohl zum Schmieren von Leder, namentlich aber zum Conserviren von schwarzem Leder.

Degras enthält nach F. Sean[2]) 56 bis 87 Proc. Fett und 11 bis 39 Proc. Wasser; bei der Untersuchung desselben ist namentlich auf etwaigen Eisengehalt zu sehen.

Frisches Hühnereigelb hatte nach P. Carles[3]) im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Wasser	52,45
Oel, löslich in Aether	31,50
Sonstige organische Stoffe	14,39
Salze	1,66
	100,00

Bei dem in Weingeschäften und Albuminfabriken in Fässern ge[-] sammelten, für Weissgerbereien bestimmten Eigelb kommt es nicht dar[-]

1) Gerber 1882 S. 100 und 112.
2) Corps gras industr. 8 S. 346 und 365.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 6 S. 26.

auf an, ob dasselbe frisch oder bereits in Fäulniss begriffen ist, wohl aber auf seine Gleichartigkeit und seinen Fettgehalt. Zur Bestimmung des letzteren wird eine Probe bei 100⁰ eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. Zur Conservirung etwa zugesetzte Salze (Chlornatrium, Alaun, schwefligsaures Natrium u. dgl.) lassen sich leicht in wässerigem Auszuge nachweisen.

Um Ledersohlen möglichst dauerhaft zu machen, werden sie nach Heller und Atzler in Potschappel (D. R. P. Nr. 20 130) mit einer Mischung von 50 Th. Leinölfirniss, 10 Th. Wasserglas und 40 Th. Naxosschmirgel bestrichen. — Um dem zu Schuhsohlen verwendeten Leder angenehme Farbe und sammetartiges Ansehen zu geben, wird nach C. S. Larrabee in Mainz (D. R. P. Nr. 17 529) ein Gemisch von 750 Grm. Pariser Gelb, 750 Grm. Chromgelb, 1250 Grm. Pfeifenerde, 1000 Grm. Quercitron, 1000 Grm. Alaun, 750 Grm. Schwefelsäure, 16 Liter destillirtes Wasser und 4 Liter Traganthlösung zusammengebracht, dann filtrirt und entsprechend aufgetragen. Für Hemlockledersohlen soll ein Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol, einer gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und Salzsäure verwendet werden.

H. Günther in Berlin (D. R. P. Nr. 19 267) versetzt eine filtrirte Lösung von 80 Th. Schellack in 15 Th. Alkohol mit 3 Th. Wachs, 2 Th. Ricinusöl und der erforderlichen Menge eines Farbstoffes, worauf er das Gemisch im Vacuum zum Syrup eindampft. Der so erhaltene Lederlack wird mit Pinseln aufgetragen, welche mit Spiritus oder farblosem Spirituslack befeuchtet sind.

Das Schwärzen der lohgahren Leder erörtert C. Sadlon[1], — W. Eitner[2] die Ueberstriche in der Glacéfärberei, — J. Budan[3]) das Färben von Leder, namentlich Handschuhleder. — Die Schattenflecke im Glacéleder werden besprochen[4]).

Ch. Heinzerling[5]) gibt einen kurzen Abriss der Lederbereitung.

Leim. Nach A. J. Huët (D. R. P. Nr. 19 211) werden die zur Fabrikation von Leim und Gelatine verwendeten Abfälle 24 Stunden lang mit einer Chloraluminiumlösung von 2,5 bis 5⁰ B. behandelt, dann bis zu ihrer Verwendung in Haufen aufbewahrt. Beim Sieden der so behandelten Rohstoffe sammelt sich das gesammte Fett an der Oberfläche, während bei der gebräuchlichen Behandlung mit Kalkmilch 5 bis 7 Proc. Fett verloren gehen.

Nach H. Ohlert in Kowno, Russland (D. R. P. Nr. 19 479), werden die gedämpften, getrockneten und gemahlenen Knochen in einem

---

1) Gerberzeit. 1882 S. 47 und 53.
2) Gerber 1882 S. 89.
3) J. Budan: Handschuhleder-Assortirung. Prag 1882.
4) Schönmann's Journ. f. Lederindustr. 1882 S. 121.
5) Heinzerling: Grundzüge der Lederbereitung. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)

Topf mit durchlöchertem Boden in ein mit Dampfmantel versehene Kochgefäss gehängt. Das Wasser in demselben erreicht beinahe de oberen Rand des Seihetopfes und fliesst in diesen über, sobald es in Kochen kommt; unten tritt die Leimlösung durch den durchlöcherte Boden wieder aus. Nach genügender Extraction wird der Seihetop herausgehoben, sein Inhalt ausgewaschen und die Leimlösung dann au dem Dampfkocher abgelassen [1]).

Der namentlich zum T r o c k n e n d e s L e i m e s bestimmte Appara von H. S c h e i d e m a n t e l in Landshut, Bayern (D. R. P. Nr. 17 365) enthält im Heizraum *A* (Fig. 244 bis 247) schmiedeiserne Dampfröhren deren Ausdehnung beim Erwärmen durch die elastischen Dampfeintritts rohre *z* ermöglicht wird. Ei Schraubengebläse *V* treibt ange saugte frische Luft durch diese Heizkanal und die Oeffnung *O* i den eigentlichen Trockenraum *B*, in welchem auf einem Schienen geleise Rollwagen mit den Leim rahmen aufgestellt sind. Die Roll wagen bewegen sich der Luft

Fig. 244. Fig. 245.

Schnitt I–II

Fig. 246.

Fig. 247.

entgegen, so dass der trockenste Leim mit der wärmsten Luft in Be rührung kommt, die frische Gallerte aber mit bereits abgekühlter L

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 244 S. *234.

zusammentrifft. Da der Trockenkanal dicht an die Leimwagen anschliesst, so erhält die durchstreichende Luft bei verhältnissmässig geringer Menge eine grosse Geschwindigkeit. Je grösser aber die Luftgeschwindigkeit, um so weniger empfindlich ist der Leim gegen den relativen Feuchtigkeitsgehalt derselben, d. h. der Leim ist bis nahe zur vollständigen Sättigung der Luft im Stande, Feuchtigkeit abzugeben, wenn starke Luftbewegung stattfindet; sinkt die Luftgeschwindigkeit, dann nimmt der Leim Feuchtigkeit aus der Luft an, er wird flüssig, auch wenn der Sättigungspunkt der Luft noch lange nicht erreicht ist. Die Luftwärme wird somit hier sehr vollkommen ausgenutzt, die bei Anwendung von Trockensälen erforderliche Umstellung der Leimrahmen überflüssig. Der Wagen mit dem fertig getrockneten Leim wird auf der Schiebebühne *s* herausgezogen, neuerdings beladen und von der Schiebebühne *s* aus am anderen Ende des Kanales wieder eingeschoben, wobei die ganze Wagenreihe um eine Wagenlänge vorgerückt wird. Ist die äussere Temperatur der Luft genügend hoch, um eine theilweise Trocknung des Leimes damit vorzunehmen, so wird nach Bedarf an irgend einer Stelle eine Schubthür *t* aufgeschoben und durch Oeffnung eines der Läden *l* der Eintritt der äusseren Luft ermöglicht. Die frische Luft strömt nun durch eine Zahl von Wagen hindurch, gelangt dann erst in den Heizkanal, wird erwärmt, zieht durch die anderen Wagen und entfernt sich dann durch eine Oeffnung *o* an der Decke des Kanales, um durch den Schlauch *K* ins Freie zu gelangen. Je nach Bedarf können mehr oder weniger Wagen der Vortrocknung unterzogen werden. Ist jedoch die äussere Temperatur zu hoch, um direkt damit arbeiten zu können, so soll man durch die Rohre *A* kaltes Wasser leiten und auf diese Weise etwas abgekühlte Luft von geringem Feuchtigkeitsgehalte erhalten. — Der Apparat soll auch zum Trocknen von Stärke, Albumin u. dgl. verwendet werden.

Abfallverwerthung, Dünger, Desinfection.

Bezüglich der Einleitung gewerblicher Abwasser in die öffentlichen Kanäle stellt Bez.-Phys. Jacobi[1]) folgende Forderungen auf: Es dürfen die gewerblichen Abwässer keine Gase oder Dämpfe entwickeln, durch welche die Nachbarschaft oder die innerhalb der Kanäle beschäftigten Arbeiter in höherem Grade belästigt oder gesundheitlich gefährdet werden; die gewerblichen Abwässer dürfen nicht so heiss sein, dass der Kanalinhalt dadurch auf mehr als 30° erwärmt wird; die gewerblichen Abwässer dürfen nicht der Art Sinkstoffe und Fett mit sich führen, dass dadurch ungewöhnlich starke Ablagerungen in den Kanälen veranlasst werden. Die gewerblichen Abwässer dürfen nicht so reich an Säuren, Alk[illegible] der Salzen sein, dass dadurch der Bestand der Kanäle gefährdet [illegible]

1) [illegible] 5.

W. Demel[1]) berichtet über einen Fall der Flussverunreinigun durch die Abwasser einer Zuckerfabrik. — P. Degener[2] bespricht die Untersuchung von Fabrikabflusswasser, na mentlich aus Zuckerfabriken. — Ueber die Reinigung der Abfluss wasser aus Zuckerfabriken durch Berieselung werden beachtenswerth Mittheilungen gemacht[3]).

Ueber die vortheilhafte Ausnutzung der Abwasser von de Papierfabrik zu Lachendorf berichtet C. Drewsen[4]), — desgl der Papierfabrik zu Raths-Damnitz O. Meissner[5]).

J. König[6]) meint, dass sich manche faulige Abflusswasser dadurch reinigen lassen, dass man sie an einen 3 bis 5 Meter hohem Drahtnetz herunterrieseln lasse. — Zur Reinigung von Kanal-wasser durch offene Filter mit seitlichem Eintritt des Wassers soll nach F. Petri in Berlin (D. R. P. Nr. 19 098) die eigentliche Filtrir-schicht mit einer Deckschicht überlegt werden, welche aus mit Carbol-wasser getränkten Torfstücken und einer Lage von Kaliumbisulfat oder Superphosphat besteht; letztere Lage wird mit Luft durchlassenden Stoffen gemischt. Es soll durch diese Bedeckung ein Anfaulen der Filtermassen durch Uebersättigung mit Auswurfstoffen unter Einfluss der Luft vermieden werden. Diese Deckschicht ist so hoch anzubringen, dass sie von der filtrirten Flüssigkeit nicht berührt wird, um ihre Aus-laugung zu verhindern.

Ch. T. Liernur in Haarlem (*D. R. P. Nr. 17 374) beschreibt Neuerungen an seinem sogenannten pneumatischen System zur Entfernung von Abortstoffen. — Ficus[7]) hält dieses System für empfehlenswerth, macht aber eine Menge mit der Wirklichkeit nicht übereinstimmende Angaben, wie sich bei Vergleichung mit den Mitthei-lungen von nichtbetheiligter Seite ergibt[8]).

Menschliche Fäcalstoffe will G. Michel in Paris (D. R. P. Nr. 15 173) im luftverdünnten Raum verdampfen, — A. v. Pode-wils in München (D. R. P. Nr. 16 805) dieselben dadurch eindampfen und angeblich desinficiren, dass er Rauchgase hindurchsaugt[9]). — Die Behauptung, dass durch diese Behandlung der Fäcalien mit Rauchgasen dieselben desinficirt würden, ist nicht zutreffend. Da mehrere Krank-heitsorganismen Temperaturen von über 100° ertragen, so ist bei den bisherigen Poudrettirungsverfahren überhaupt von einer Desinfection der Stoffe nicht die Rede. Ob ferner die menschlichen Abfallstoffe nutz-bringend im Vacuum verdampft werden können, ist zweifelhaft; es wer-

1) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1882 S. 69.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 59.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1882 S. 1009.
4) Hannov. land- und forstwirthschaftl. Zeit. 1881 S. 465.
5) Papierzeit. 1882 S. 625 und 1040.
6) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1882.
7) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 397.
8) Vergl. F. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe S. 70.
9) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *382.

den sich auf den Dampfröhren bald schleimige Massen absetzen, welche die Wärmeabgabe ungemein erschweren. Es ist ferner zu berücksichtigen, dass die Erzeugung des Vacuums Kraft, somit wieder Wärme fordert, so dass die Verdampfung dieser Massen in offenen Behältern unter Anwendung entsprechender Rührvorrichtungen weniger unvortheilhaft sein dürfte[1]).

Nach Angabe der Société Anonyme des Produits Chimiques du Sud-Ouest in Paris (D. R. P. Nr. 19 776) werden die Abfuhrstoffe zunächst mit einer Lösung von Zinksulfat (durch Lösen von Zinkspänen in Schwefelsäure und Neutralisation mit Potasche erhalten) versetzt, in solcher Menge, dass die Masse entschwefelt, das Ammoniumcarbonat aber noch nicht zersetzt wird. Die festen Massen scheiden sich ab, und die Flüssigkeit kann decantirt werden. Der Rückstand wird wiederum mit Zinksulfatlösung durchrührt. Nach abermaliger Decantation werden die festen Massen in einer Filterpresse ausgepresst. Die Flüssigkeiten werden dann auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet.

Freiburger Poudrette. Seit vorigem Herbst wird in Freiburg aus Abortstoffen ein pulverförmiger Dünger hergestellt und werden 100 Kilogrm. dieser Poudrette zu 12 Mark verkauft. Dieselbe enthält lufttrocken:

Organische Stoffe	42,0 Proc.
Asche	32,75
Stickstoff	2,5
Phosphorsäure	4,7
Kali	0,4
Wasser	25,3
Schwefelzink	3,5

Wie J. Nessler[2]) mittheilt, versetzt man in der Freiburger Poudrettefabrik die Abortstoffe mit Zinkvitriol, um die Trennung der festen von den flüssigen Stoffen zu beschleunigen, wobei das gebildete Schwefelzink in das Düngepulver übergeht. Da Zink dem Pflanzenwuchs sehr schädlich ist, so warnt Nessler vor Anwendung dieses Düngemittels. Berechnet man ferner den Düngwerth von 1 Kilogrm. Stickstoff mit 1,20 Mark, 1 Kilogrm. Kali mit 0,22 und Phosphorsäure mit 0,30 Mark, so haben 100 Kilogrm. dieser Poudrette, auch abgesehen von dem schädlichen Zinkgehalt, nur einen Werth von 5,50 Mark, also nicht die Hälfte des Verkaufspreises. — J. König[3]) warnt ebenfalls vor Anwendung von Zink.

Nach dem Verwaltungsbericht des Magistrates zu Berlin[4]) umfasste die Rieselanlage von Osdorf und Friederikenhof Ende 1881:

---

1) Vergl. Ferd. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und landwirthschaftliche Verwerthung. (Braunschweig 1882) S. 45, 60 und 74.

2) Wochenbl. des Bad. landwirthschaftl. Vereins 1882 S. 97.

3) Chem. Zeit. 1882 S. 1375.

4) Ref. verdankt denselben Herrn Stadtrath Marggraf.

Beetanlagen	19 054,24 Ar
Wiesenanlagen	30 228,67
Bassins	9 805,00
Weidenpflanzungen	416,43
Baumschulen	287,88
	59 792,22 Ar

Von dem benachbarten Rittergute Heinersdorf, welches 35 754,83 Ar umfasst, sind bereits 5671 Ar Beete und Wiesen fertig gestellt, während die Druckrohrleitung von hier nach dem angekauften Rittergute Grossbeeren noch nicht verlängert werden durfte. Der Bericht hebt hervor, dass in Folge dessen der in Osdorf erzielte Ertrag geringer ausfallen musste, weil zu grosse Wassermassen zu bewältigen waren. Die Wiesenanlagen gaben für 1 Hektar 92 Mark Reinertrag, gegen 131 Mark im Vorjahre. Dieser Ausfall erklärt sich, abgesehen von der kürzeren Mähperiode, daraus, dass 53 Hektar neu angelegte Wiesen zwar Kosten verursachten, aber fast gar keine Erträge lieferten, so dass hiervon 1 Hektar 81 Mark Verlust ergab, während 1 Hektar der älteren Anlage einen Reingewinn von 130 Mark lieferte. Während die Bassins in früheren Jahren einen erheblichen Reingewinn ergeben hatten, deckten sie im Berichtsjahre in Folge ungünstiger Verhältnisse nicht ganz die Kosten. Die Beetanlagen, von den 5863 Ar mit Weisskohl, 931 Ar mit Rothkohl, 607 Ar mit Wirsing, 281 Ar mit Kohlrabi, 399 Ar mit Sellerie, 8467 Ar mit Runkelrüben besetzt waren, lieferten im Durchschnitt für 1 Hektar einen Ueberschuss von 144 Mark, wobei die älteren Beetanlagen 295 Mark Reingewinn, die neueren 209 Mark Verlust ergaben. Der Bericht spricht die Erwartung aus, dass sich dieses Ergebniss noch günstiger gestalten wird, sobald erst die Drainirung der Flächen beendigt ist. — Von den Rieselanlagen Falkenberg und Bürknersfelde waren 8560,22 Ar Wiesen fertig gestellt; der Reinertrag dieser neuen Anlage stellte sich auf 86 Mark für 1 Hektar. — Die Beetanlagen ergaben 185 Mark, die Bassins 131 Mark Reinertrag für 1 Hektar. — Bemerkenswerth ist noch, dass nach dem Generalbericht über das Medicinal- und Sanitätswesen der Stadt Berlin von C. Skrzeczka die Kanalisation bereits einen sehr wohlthätigen Einfluss bez. der Verbreitung des Typhus ausgeübt hat.

Aus dem umfassenden Berichte des Kreisphysikus Falk ergibt sich, dass die Rieselfelder keinerlei gesundheitsschädliche Wirkung auf die Nachbarschaft ausgeübt haben. — Nach den Analysen von E. Salkowski bildet die Spüljauche, wie sie in Osdorf aus den Röhren fliesst, eine undurchsichtig schwarzgefärbte Flüssigkeit, mit starkem Geruch nach Schwefelwasserstoff. Die am 6. August 1881 (I) und am 4. März 1882 (II) entnommenen Proben enthielten in 1 Liter an suspendirten Stoffen:

	I	II
Trockenrückstand	544 Milligrm.	528 Milligrm.
Glühverlust	274	379

Die Zusammensetzung des Filtrates ergibt sich aus folgender Tabelle. Drainwasser von Beetanlage 158 am 6. August (III) und 27. Oktober 1881 I (IV), an denselben Tagen entnommene Drainwasser von Wiesenanlage (VI und VII), ferner Drainwasser von Beetanlage 3 am 4. März 1882 (V) und von Wiesenanlage 20 (VIII), am 16. September entnommene Proben Drainwasser von 2 Einstaubbassins (IX und X), sowie eine zum Vergleich vom 27. Oktober 1881 genommene Probe Grabenwasser (XI) von nicht berieselten Flächen der Feldmark Heinersdorf enthielten in 1 Liter Milligramm:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Trockenrückstand (bei 115°)	759,6	940,4	876,0	794,4	867,6	912,0	772,8	864,8	778,0	656,8	417,6
Glühverlust dess.	266,0	318,2	104,8	148,0	132,8	120,0	78,4	75,2	112,8	45,6	112,0
Glührückstand	493,6	631,2	772,2	646,4	734,8	792,0	694,4	789,6	665,2	571,2	305,6
Uebermangansaures Kali erf.	156,5	272,4	14,7	13,8	24,0	24,5	10,7	10,3	66,2	38,1	48,8
Ammoniak	62,5	12,5	3,7	1,8	11,0	0,4	1,2	Spur	25,0	16,0	1,6
Org. geb. Stickstoff als Ammoniak	3,7	1,9	Spur	1,0	0,6	0,5	0,8	0,7	0,6	2,0	2,2
Salpetersäure und Salpetrigsäure	0	Spur	144,8	89,4	101,8	116,8	74,5	125,8	0	0	Spur
Schwefelsäure	36,3	17,9	77,7	79,1	85,1	92,7	74,9	81,2	39,0	7,3	20,1
Phosphorsäure	18,5	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0	0	Spur
Chlor	166,9	168,1	157,2	152,9	131,0	149,9	136,2	146,6	152,6	137,8	42,8
Kalk	107,5	—	173,5	—	—	162,0	—	—	—	—	—
Magnesia	20,8	—	23,8	—	—	19,2	—	—	—	—	—
Kali	85,4	73,7	19,6	20,2	38,1	20,0	19,4	9,0	26,1	15,0	48,7
Natron	134,0	151,3	174,0	233,1	147,0	170,4	154,0	141,8	147,0	109,9	38,8

Somit sind diese Drainwasser reiner als ein grosser Theil städtischer Brunnenwasser und kann von einer Verunreinigung des Bodens durch dieselben nicht wohl die Rede sein.

Nach dem Generalbericht der städtischen Kanalisations-Kommission von Breslau waren bei Inbetriebsetzung der Pumpstation am 28. Juni 1881 95014 Meter Kanäle fertig, in welche durch 5113 Zweigleitungen die Abwässer einfliessen. Zur Zeit sind 280 Hektar Ackerfläche auf Oswitzer Terrain zur Berieselung eingerichtet und in Betrieb gesetzt. Die Höhenlage dieser Felder ist so gewählt, dass sie zwischen der Sohlenhöhe des Zuleitungskanales und der des Hauptentwässerungsgrabens derart zu liegen kommt, dass aus ersterem das Kanalwasser mit natürlichem Gefälle auf die Felder gelangt und dieses Wasser, nachdem es nach seiner Verwendung zur Berieselung desinficirt worden ist, mit natürlichem Gefälle durch eine 1,5 Meter tief anzulegende Drainage in den Hauptentwässerungsgraben abfliesst. Die Rieselfelder haben durchschnittlich ein Längengefälle von 1 : 1000 bei einem Quergefälle von 1 : 500. Die Gesammtkosten der ganzen Kanalisation, einschliess-

lich der bereits vorhandenen alten Kanäle, Pumpstation[1]) und Rieselfelder betragen 7 705 736 Mark, d. h. bei 275 000 Einwohner rund 28 Mark für jeden Einwohner. Die jährliche Unterhaltung der Kanäle kostet 40 000, der Betrieb der Pumpstation 25 000, zusammen 65 000 Mark, d. h. bei 13 808 Gebäuden auf 5431 Hausgrundstücken jährlich für jedes Grundstück etwa 12 Mark, oder für jeden Einwohner 24 Pf., wobei das Räumen der Abtrittsgruben wegfällt und die Salubrität der Grundstücke wesentlich gefördert wird. Aird u. Mark zahlen 50 Mark Pacht für 1 Hektar der nicht zur Berieselung gezogenen Flächen des Rittergutes Oswitz in Grösse von 10 393,6 Ar = 5196,8 Mark, für 1 Hektar der Rieselfelder eine steigende Pacht, welche im Jahre 1885 die Höhe von 200 Mark erreicht, = 60 000 Mark, zusammen 65 196,8 Mark, was zur Verzinsung und Amortisation der Rieselfelder ausreicht, so dass dieselben, wie dies bekanntlich auch in Danzig der Fall ist, den Bewohnern Breslaus keine besonderen Kosten auferlegen werden. Dass diese günstigen Resultate durch keines der sogenannten Abfuhrsysteme erreichbar war, liegt auf der Hand.

Die Rieselfelder bei Gennevilliers bewähren sich nach Durchführung der Drainirung vollständig[2]).

Zur Herstellung von Dünger tränkt Th. Richters in Breslau (D. R. P. Nr. 18 647) Stickstoff haltige Abfälle mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet bei 100°, um die Schwefelsäure in der Substanz zu concentriren und erhitzt dann auf 250°, so dass die Abfallstoffe, ohne zu verbrennen, ihre Struktur völlig verlieren. — E. Koch in Paris (D. R. P. Nr. 18 637) will gepulverte Kieselsäure oder ein Thonerdesilicat mit Theer und Kaliumpicrat gemischt zum Düngen der Rebstockwurzeln, zum Kalken von Getreide und als Insekten tödtendes Pulver verwenden.

P. Marguerite-Delacharlonny[3]) empfiehlt zur Herstellung von Blutdünger das saure Eisensulfat $Fe_2O_3.4SO_3$. Dasselbe wird als Lösung von 45° B. verwendet, indem man 45 Kubikcentim. derselben zu 1 Liter Blut setzt und nach einiger Zeit die ausgeschiedene Flüssigkeit abpresst.

Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulniss von Düngemitteln. Nach B. E. Dietzel[4]) bilden sich bei der Fäulniss eines Gemisches von Blut und Kuhharn primäre Amine, Leucin und freie Salpetrigsäure. Letztere wird wohl vorwiegend durch die bei der Fäulniss gebildeten Fettsäuren aus den Nitriten frei gemacht. Calciumnitrit wird auch durch Kohlensäure zerlegt; doch wird in Gegenwart von gelöstem Calciumcarbonat keine Salpetrigsäure frei. Salpetrigsäure gibt nun mit Leucin und primären Aminen freien Stickstoff. Zur Vermeidung des beträchtlichen Stickstoffverlustes bei der Fäulniss dürfte

---

1) Die Maschinenanlagen sind beschrieben in Engineering 35 S. *38 u. 80.
2) Centralbl. f. allgem. Gesundheitspflege 1882 S. 33.
3) Compt. rend. 95 S. 841.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 551.

es sich daher empfehlen, organische, Stickstoff haltige Düngemittel, wie getrocknetes Blut, Knochenmehl, Fischguano u. dgl., vor ihrer Verwendung in den Behältern, in welchen die flüssigen Excremente der Hausthiere aufgesammelt werden, unter Zusatz einer gehörigen Menge von Kalk bis zum Verschwinden der Salpetrigsäure faulen zu lassen.

Desinfection. F. Boillat[1]) gibt Beiträge zur Antisepsis. — Antiseptische Verbandstoffe werden besprochen[2]). — Salicylaldehyd soll sich durch grosse antiseptische und antizymotische Wirkung auszeichnen[3]). — Salicylsäure hat sich nach White[4]) gegen das gelbe Fieber bewährt. — A. Huet[5]) stellt eine antiseptische Flüssigkeit durch Behandlung von Lava mit Salzsäure her. Dieselbe bestand aus

Chloraluminium	61,75
Chlorkalium	19,81
Eisenchlorür	15,09
Chlorcalcium	2,13
Gallertartige Kieselsäure	1,22
	100,00

Bromdampf ist nach A. Wernich[6]) ein vorzügliches Desinfectionsmittel. — Nach Ch. Girard u. J. A. Pabst in Paris (D. R. P. Nr. 18486) werden von einer Lösung von Bleikammerkrystallen in concentrirte Schwefelsäure schädliche Gase zerstört, indem die Schwefelsäure Wasser und organische Stoffe aufnimmt und die durch das Wasser aus den Bleikammerkrystallen entwickelte Salpetrigsäure die Gase oxydirt. Eine Abortgrube wird z. B. in der Weise desinficirt, dass die darin befindlichen Gase in einen Koksthurm geleitet werden, dessen Inhalt mit einer Lösung von 5 Th. Bleikammerkrystallen in 100 Th. Schwefelsäure von 90° B. getränkt ist. Von dem Koksbehälter geht ein Ventilationsrohr ab, durch welches nur unschädliche Gase in die Luft entweichen (vgl. J. 1881. 974).

W. Kubel in Holzminden (D. R. P. Nr. 18090) empfiehlt als „Sinodor“ zu Desinfectionszwecken basisch essigsaure Magnesia.

Fürbringer[7]) empfiehlt Naphtalin als desodorisirendes, nicht hygroscopisches, sauberes Streumittel für Aborte und Krankenräume an Stelle der Carbolpulver.

Als desinficirendes Waschblau empfiehlt D. Dunscombe (Am. P. Nr. 259832) ein Gemisch von 16 Th. Berlinerblau, 2 Th. Phenol, 1 Th. Borax und 1 Th. Gummi arabicum.

---

1) Journ. für prakt. Chemie 25 S. 329.
2) Pharm. Centralh. 1882 S. 283.
3) Americ. Journ. of Pharm. 12 S. 16.
4) Archiv d. Pharm. 220 S. 72.
5) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 52.
6) Centralbl. f. med. Wissensch. 1882 S. 180.
7) Berliner klin. Wochenschrift 1882 Nr. 10.

Holz und dessen Conservirung.

Zur Kenntniss der Holzsubstanz. Der herrschenden Ansicht zu Folge enthalten die verholzten Zellen neben Cellulose eine an Kohlenstoff verhältnissmässig reichere Substanz, das Lignin oder die Holzsubstanz, welche den chemischen und physikalischen Charakter der verholzten Gewebe bestimmt und deren Anwesenheit die Reactionen der Cellulose gegenüber Jodlösung und Schwefelsäure, ferner gegenüber Chlorzinkjod und Kupferoxydammoniak deckt, so dass die Blaufärbung der Cellulose durch die genannten Jodpräparate und die Auflösung dieses Kohlenhydrates in Kupferoxydammoniak erst nach Entfernung des Lignins gelingt. Nach Versuchen von M. Singer[1]) kann man durch Behandeln von Holz mit kochendem Wasser mehrere Stoffe ausziehen und durch eine verschieden lange Dauer dieses Verfahrens von einander trennen. Bemerkenswerth ist zunächst ein durch die charakteristischen Holzstoffreactionen (schwefelsaures Anilin, Phloroglucin, Indol, Pyrol u. dgl. mit den entsprechenden Säuren) und einen aus dem eingedampften Extracte sich entwickelnden Vanillingeruch gekennzeichneter Stoff, welcher nach $1^1/_2$monatlicher, täglich 10stündiger Einwirkung des kochenden Wassers auf das Holz noch nicht so weit aus demselben entfernt wurde, dass eine bedeutende Verminderung der durch ihn verursachten Holzstoffreactionen weder im Extracte, noch im rückständigen Holze merklich war. Nun lehrte die Untersuchung, dass reines Vanillin, mit den Holzstoffreagentien zusammengebracht, die für die Verholzung charakteristischen Färbungen erzeugt, dass es weiters ebenso wie der in den verholzten Geweben enthaltene Stoff von heissem Wasser, Natronlauge und Alkohol leicht gelöst und durch Erhitzung bei derselben Temperatur wie jener zerstört werde. Diese Uebereinstimmung liess erkennen, dass der fragliche Stoff mit dem Vanillin identisch, dieses somit im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist. Eine mit dem Gemenge von chlorsaurem Kalium, Phenol und Salzsäure sich bald mehr, bald weniger himmelblau färbende Verbindung, welche nach etwa 18tägigem Kochen weder im Extracte, noch im Holze nachgewiesen werden konnte, ist wahrscheinlich Coniferin. Eine aus dem wässerigen Auszuge durch Alkohol gefällte Gummiart ist amorph, leicht löslich im Wasser und durch das reichliche Auftreten im Fichtenholze verschieden vom Holzgummi Thomson's. Die chemische Natur eines von Salzsäure gelb gefärbten, schon nach wenigen Tagen ausziehbaren Stoffes ist noch nicht aufgeklärt. Danach scheint dasjenige, was man jetzt Lignin nennt, ein Gemisch verschiedener chemischer Verbindungen zu sein.

Um über den Harzgehalt einiger wichtigen nordsteirischen Holzarten Aufschluss zu erhalten, hat L. Hampel[2]) das geraspelte Holz mit 90procentigem Alkohol ausgezogen. Es lösten sich von:

1) Monatshefte für Chemie 1882 S. 395.
2) Mittheil. aus d. technolog. Museum in Wien 1882 S. 87.

Taxus baccata L.	7,514 Proc.
Abies excelsa D. C.	2,734
Larix europaea D. C.	1,807
Pinus sylvestris L.	1,744
Acer Pseudoplatanus L.	1,69
Fraxinus excelsior L.	1,47
Fagus sylvatica L.	1,44
Betula alba L.	1,167

Chlaravel[1]) empfiehlt die trockne Destillation des Holzes mit überhitztem Wasserdampf als besonders vortheilhaft. — Godeffroy[2]) stellt verschiedene Angaben desselben richtig (vgl. J. 1873. 948).

C. A. René in Stettin (*D. R. P. Nr. 20043) beschreibt einen Apparat zur Behandlung von Holz mit Ozon (J. 1881. 878).

Versuche von K. Wilhelm[3]) haben ergeben, dass die nach dem Franck'schen Verfahren (J. 1880. 836) imprägnirten Bretter durch die ganze Masse dunkler gefärbt erscheinen, als nichtimprägnirtes Holz gleicher Art, und ferner in einer durchschnittlich etwa 0,5 Centim. breiten Randzone dichter sind, als im Innern, was durch die Einlagerung kohlensauren Kalkes in die Hohlräume der dort befindlichen Elementarorgane bedingt ist.

Landsberg[4]) empfiehlt die Imprägnation des Grubenholzes mit Eisenvitriol.

Um Holz gegen Feuchtigkeit zu schützen, soll es nach B. Bavink in Leer (D. R. P. Nr. 16727) mit einer Mischung bestrichen werden aus 5 Th. erhitztem Terpentin, 10 Th. Harz und 1 Th. Sägemehl.

Nach A. Messer in Berlin (D. R. P. Nr. 17089) wird eine alkoholische Lösung von Schellack mit einer Lösung von Collodiumwolle und Kampher in Aetheralkohol vermischt. Die so erhaltene Politur wird mit einer Lösung von Kampher in Rosmarinöl eingerieben und zum Fertigpoliren eine Mischung von Benzol und Spiritus angewendet.

A. Parkes in Birmingham (D. R. P. Nr. 18413) will Zellstoff in Lösungen von Jodzink, Chlorzink, Chlorcalcium oder salpetersaurem Calcium bei 82 bis 122° lösen und aus der erhaltenen teigartigen Masse verschiedene Gegenstände formen, denen alsdann die Salze durch Waschen mit Wasser, Alkohol oder Holzgeist entzogen werden. Dieselbe Masse soll auch zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände verwendet werden.

1) Mittheil. des techn. Gewerbemuseums 1881 S. 159.
2) Mittheil. des techn. Gewerbemuseums 1882 S. 6.
3) Mittheil. des techn. Gewerbemuseums 1882 S. 238.
4) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 91.

VIII. Gruppe.

Brennstoffe und Elektricität.

Torf, Kohle.

Zur chemischen Untersuchung der Grubenwetter hat Cl. Winkler[1]) etwa 10 Liter fassende Zinkblechcylinder mit Wasser gefüllt und an dem Orte der Probenahme durch Ausfliessenlassen des Wassers mit der fraglichen Grubenluft gefüllt. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Probe wurde dieselbe durch ein mit dem Cylinder verbundenes Chlorcalciumrohr angesaugt. Die durch ein mit Glaswolle gefülltes Rohr zurückgehaltene Staubmenge war unwägbar, was wohl dadurch erklärlich ist, dass die Luft fast völlig mit Wasserdampf gesättigt war. Der Sauerstoff wurde im Laboratorium durch Absorption, Kohlensäure mittels Barytwasser, Grubengas durch Verbrennung mit glühendem Kupferoxyd und Titrirung der gebildeten Kohlensäure mit Barytwasser bestimmt. Die Grubenluft wurde je an einem Arbeitstage (A) und einem Sonntage (S) untersucht; dieselbe hatte folgende Zusammensetzung:

Grube		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Grubengas	Wasserdampf
1) Lugauer Steinkohlenbauverein . .	A	17,751	78,183	0,483	0,108	3,475
	S	17,693	78,320	0,448	0,093	3,446
2) Bockwa-Hohndorf Verein	A	18,613	76,894	0,146	0,156	4,191
	S	18,652	76,907	0,143	0,111	4,187
3) Deutschland	A	18,079	78,277	0,122	0,138	3,384
	S	17,872	78,565	0,117	0,115	3,331
4) Zwickau-Brückenberg-Steinkohlenb. .	A	17,958	77,345	1,019	0,256	3,422
	S	18,806	77,265	0,380	0,124	3,425
5) Oberhohndorf-Schader Steinkohlenb.	A	18,556	77,835	0,345	0,069	3,195
	S	18,667	78,184	0,285	0,054	2,810
6) v. Arnim'sche Steinkohlenwerke . .	A	18,641	77,984	1,076	0,018	2,282
(einschl, Brandwetter) . . .	S	18,461	77,958	0,952	0,025	2,604
Brandwetter		16,028	78,498	2,626	0,103	2,745
7) Königl. Steinkohlenwerk	A	19,170	77,489	0,432	0,021	2,888
	S	19,690	77,228	0,539	0,018	2,525
8) v. Burgk'sche Steinkohlenwerke . .	A	18,611	77,917	0,281	0,125	3,066
	S	18,828	77,856	0,222	0,146	2,948
9) Hänicher Steinkohlenbauverein . .	A	18,432	75,617	2,717	0,041	3,193
	S	18,526	75,707	2,662	0,048	3,057

1) Die chemische Untersuchung der bei verschiedenen Steinkohlengruben

Auf Grund dieser Analysen und anemometrischer Messungen des Wetterstromes wurden unter Berücksichtigung der normalen Zusammensetzung der atmosphärischen Luft folgende Gasmengen berechnet, welche in 24 Stunden als der Grube thatsächlich entstammend durch den Wetterdurchzug fortgeführt wurden:

Grube		Gesammtvolumen		Volumen der einzelnen Bestandtheile			
		Kubikm.	Procent des ausziehenden Wetterstromes	Stickstoff Kubikm.	Kohlensäure Kubikm.	Grubengas Kubikm.	Wasserdampf Kubikm.
1)	A	50 555	14,5	39 047	1 559	372	9 577
	S	54 300	14,7	42 454	1 514	338	9 994
2)	A	69 525	10,4	44 781	734	1043	22 967
	S	53 359	10,2	34 299	558	580	17 922
3)	A	45 521	16,6	37 578	236	378	7 329
	S	39 727	15,9	32 701	204	286	6 536
4)	A	53 049	13,6	37 653	3 850	1000	10 546
	S	42 290	11,5	30 790	1 255	454	9 791
5)	A	28 891	10,6	21 258	836	186	6 611
	S	28 395	10,1	21 797	696	151	5 751
6)	A	80 534	9,9	60 059	8 084	123	12 268
	S	93 030	10,9	68 818	7 425	192	16 595
7)	A	23 809	7,7	16 018	1 216	64	6 511
	S	19 823	7,4	13 759	1 340	47	4 677
8)	A	70 720	12,4	55 418	1 387	709	13 206
	S	73 206	11,6	57 228	1 165	918	13 895
9)	A	43 992	11,2	23 827	10 456	160	9 549
	S	58 774	10,8	31 722	14 249	260	12 543

Auf der Grube Heinitz bei Saarbrücken sind mit einem verbesserten Coquillon'schen Grisoumeter Analysen des ausziehenden Ventilator-Wetterstromes ausgeführt [1]; dieselben ergaben:

am 19. September 1881	0,568 Proc. CO_2 und	0,184 Proc. CH_4
„ 20. „	0,567	0,184
„ 24. „	0,488	0,187
„ 26. „	0,472	0,157
„ 27. „	0,544	0,122
„ 30. „	0,422	0,173
„ 11. Oktober	0,438	0,130
„ 12. „	0,488	0,179

Mit dem G. Körner'schen Schlagwetterzehrapparat (vgl. J. 1880. 870) fanden im Bergrevier Aachen und auf den Saarbrücker Gruben vielfache Versuche statt. Die auf der Grube Langenberg ergaben die Unschädlichmachung von nur 2,27 Kubikm. schlagende

Sachsens ausziehenden Wetterströme. Sonderabdruck aus dem Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreiche Sachsen auf das J. 1882.

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1882 S. 5

Wetter in 34 Minuten. Bei einem Versuche auf der Grube Heinitz wurde die Lampe oben in einem 16 Meter langen, engen Ueberhauen aufgehängt. Die an Ort und Stelle unmittelbar vor dem Anzünder der Lampen entnommenen Luftproben ergaben 1,66 Proc. Kohlensäure und 24,93 Proc. Grubengas, nach $^1/_2$stündigem Brennen 1,73 Proc. Kohlensäure und 24,00 Proc. Grubengas. Auch weitere Versuche ergaben, dass die Körner'sche Lampe in Schlagwettern mit hohem Sumpfgasgehalt fast ohne Wirkung bleibt und dass sie praktische Bedeutung für den Bergbau nicht hat.

Nach einer Zusammenstellung von R. Nasse[1]) verunglückten im J. 1880 durch 28 Explosionen schlagender Wetter auf den englischen Kohlengruben 499 Mann, davon durch die Explosion am 21. Januar auf der Leycettgrube in Staffordshire 62, am 15. Juli auf der Riscagrube in Südwales 120, am 8. September auf der Seahamgrube in Durham 164 und am 10. December auf der Penygraiggrube in Südwales 101 Mann. Bei der Explosion auf der Leycettgrube war es auffallend, dass sich trotz kräftigen Wetterwechsels die Explosion fast augenblicklich durch das ganze Grubengebäude verbreitet hatte, so dass bei der Trockenheit der Grube der reichlich vorhandene Kohlenstaub zur Verbreitung und Verstärkung der Explosion beigetragen haben musste.

Während bezüglich der Rolle des Kohlenstaubes bei den Grubenexplosionen Mallard und Le Chatellier[2]) als feststehend annehmen, dass der Kohlenstaub ohne Anwesenheit von Grubengas keine Ursache für ernste Gefahren bildet, da er nur in dem Falle eine wichtige Rolle spielen kann, dass er eine durch Gase hervorgerufene Explosion in ihren Folgen erschwert, folgt aus den Versuchen von Galloway, Abel[3]) u. A., dass Kohlenstaub die Explosionen bedeutend fördert und auf weite Entfernungen überträgt. Man hat daher bereits versucht, die Entwickelung von Kohlenstaub zu verhüten, durch Besprengen mit Wasser und Bestreuen mit Kochsalz oder Chlorcalcium. Letztere Verfahren dürften sich weniger empfehlen, da hierdurch die umgebende Luft nur noch mehr ausgetrocknet wird. Mehr Erfolg verspricht der Vorschlag von Ch. S. Smith in Leicester und Th. Moore[4]) in Shipberg (D. R. P. Nr. 19150), Kalkpatronen zum Sprengen von Steinkohlen und Gesteinen zu verwenden, das Schiessen somit völlig zu vermeiden. Zu diesem Zweck wird gebrannter und gemahlener Kalk zu Patronen (70 Millim. Dm.) mit Längsfurche gepresst. In das Bohrloch wird zuerst eine durchlöcherte oder geschlitzte Röhre (12 Millim. Dm.) eingesetzt, dann die Patrone, so dass die Röhre in deren Furche zu liegen kommt. Nun wird das Bohrloch vorn in bekannter Weise geschlossen und Wasser hineingepresst.

---

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1882 S. 144.
2) Annal. des Mines 1882 Bd. 1 S. 5.
3) Chemic. News 44 S. 1128.
4) Vergl. Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1882 S. 152 u. 339.

Der Schlussbericht der französischen Schlagwetterkommission wird von A. Hasslacker[1]) eingehend besprochen.

Um über die Schwefelverbindungen in der Kohle Aufschluss zu erhalten, hat Th. M. Drown[2]) den Schwefelgehalt der Kohle mittels Brom haltiger Salzsäure bestimmt, soweit derselbe als Schwefelmetall zugegen ist, ferner den Schwefel, welcher beim Verbrennen dieses Rückstandes im Sauerstoffstrom entwich und in einer Lösung von übermangansaurem Kalium absorbirt wurde, schliesslich den in der Asche zurückbleibenden. Von den mitgetheilten Versuchen mögen nur die mit zwei verschiedenen Kohlensorten A und B angegeben werden. Dieselben ergaben:

	A	B
Wasser	0,75	3,48
Flüchtige Stoffe	15,35	25,25
Asche freier Koks	66,10	66,63
Asche	17,80	4,64
	100,00	100,00

Die Asche bestand aus:

	A	B
Kieselsäure	47,74	28,89
Thonerde, Eisenoxyd	34,17	65,92
Kalk	7,61	2,49
Magnesia	0,98	0,57
Schwefelsäure	5,30	2,02
	95,80	99,89

Die ausgeführten Schwefelbestimmungen in den Kohlen und deren Koks ergaben folgende Resultate:

	Mittels Brom	Durch Verbrennen des Rückstandes in Sauerstoff	In der Asche	Gesammt	Durch direktes Verbrennen der Kohle in O	In dieser Asche	Zusammen	Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter
A) Kohle	1,660	0,640	0,040	2,340	1,983	0,203	2,186	1,940
Koks	1,073	0,747	0,065	1,885	1,287	0,477	1,764	—
B) Kohle	0,041	0,450	0,031	0,522	0,431	0,058	0,489	0,474
Koks	0,034	0,406	0,060	0,500	0,429	0,087	0,516	0,495

Es ist demnach oft ein erheblicher Theil des Schwefels in organischer Verbindung zugegen.

Der im Torf von Aussee vorkommende Dopplerit ergab nach W. Demel[3]) im Mittel 5,1 Proc. Asche folgender Zusammensetzung:

1) Vergl. Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1882 S. 285.
2) Journ. Frankl. Inst. 113 S. 201.
3) Monatshefte für Chemie 1882 S. 762.

Kalk	72,67
Magnesia	2,03
Kali und Natron	0,99
Eisenoxyd und Thonerde	12,02
Schwefelsäure	4,36
Chlor	1,09
Unlöslich	6,80
	99,96

Die durch Behandeln mit Kalilauge abgeschiedene organische Substanz führte zur Formel $C_{12}H_{12}O_6$, deren im Dopplerit vorhandene Calciumverbindung der Formel $CaC_{24}H_{22}O_{12}$ entspricht. Aus der Aehnlichkeit mit den Humussubstanzen im Allgemeinen, sowie auch aus der Entstehungsweise des Dopplerits in den Torflagern (Gümbel erklärt den Dopplerit für homogenen Torf), kann man den Dopplerit wohl als das Calciumsalz einer oder mehrerer Säuren aus der Reihe der Humussubstanzen betrachten.

L. Rinman[1]) hat von einer Durchschnittsprobe der Nadelholzkohle, zur Hälfte Waldkohle und zur Hälfte Säge-Backkohle, welche im Mai 1875 für den Hochofen der Dalkarlshütte verwendet wurde und die vorher in der dort vorhandenen Trockenanstalt getrocknet war, im Stickstoffstrome geglüht, wobei das Gasgemisch I erhalten wurde; eine zweite Probe, im Wasserstoffgasstrome geglüht, gab das Gasgemisch II. Dabei fand sich an:

	I		II	
	Kubikcentim.	Grm.	Kubikcentim.	Grm.
Kohlensäure	24,6	0,048	24,4	0,048
Kohlenoxyd	39,5	0,049	36,2	0,045
Grubengas	25,4	0,018	37,8	0,027
Wasserstoff	82,4	0,007	?	?
Stickstoff	—	—	—	—

Wasserstoff erfuhr in Probe II nicht allein keinen Zuwachs, sondern es ging noch ein Theil des Wasserstoffes, welcher über die in einer Porzellanröhre geglühten Holzkohlen geführt wurde, verloren, wenn sich die Kohle in demselben Gas, welches früher über sie geleitet worden war, abkühlte. Es scheint daher eine bedeutende Menge Wasserstoff während der Abkühlung zurückgehalten zu sein, welche Annahme dadurch bestärkt wird, dass das Gewicht der Holzkohle nach dem Glühen nicht um so viel geringer geworden war, als nach dem Glühen im Stickstoff erwartet werden konnte. Die verwendete Gasmenge wurde durch Messen des abgeflossenen Baumöles bestimmt, über welchem die Gasgemische aufgesammelt wurden. Die Uebereinstimmung der Analysen ist derart, dass man wohl annehmen darf, es habe sich Grubengas ge-

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 472.

bildet. 1 Grm. Holzkohle enthielt 0,053 Wasser; unter der Annahme, dass die Holzkohle 1 Proc. Asche enthielt, dürfte in Uebereinstimmung mit Analyse I die Zusammensetzung von Holzkohle der Dalkarlshütte gewesen sein:

Kohlenstoff	81,5 Gew.-Proc.
Kohlensäure	4,8
Kohlenoxyd	4,9
Grubengas	1,8
Wasserstoff	0,7
Wasser	5,3
Asche	1,0

Ungefähr 0,5 Proc. Stickstoff und Luft dürfen als der Holzkohle anhängend angenommen werden. Schliesst man Wasser und Asche aus, so erhält man für 100 G.-Th. von Asche und Wasser freier Holzkohle:

		Kohlenstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
Kohlenstoff	87,0	87,0	—	—
Kohlensäure	5,1	1,4	3,7	—
Kohlenoxyd	5,3	2,3	3,0	—
Grubengas	1,9	1,45	—	0,45
Wasserstoff	0,7	—	—	0,70
	100,0	92,15	6,7	1,15

In der Maschine zum Pressen der Braunkohlen, Lohe, Sägespäne, des Torfes u. dgl. von Edm. Geisenberger und Em. Picard in Brüssel (*D. R. P. Nr. 16 768) bewegen drei über einander liegende Schnecken A (Fig. 248) das zu pressende Material durch eiserne Röhren a, welche von aussen durch Feuer bespült werden, allmählich nach unten; die untere Schnecke hat gleichzeitig die Aufgabe, die erwärmte Masse in die Gestalt eines prismatischen Stranges aus der Maschine hervorzupressen. Zu dem Ende befindet sich in der verlängerten Achse der unteren Schnecke eine schlank pyramidenförmige Röhre M, welche die Gestaltung des Stranges zu bewirken hat und, nahe dem Anfange derselben, über der Schnecke ein Sternrad D, dessen Flügel in die Schraubengänge der Schnecke eingreifen, um zu verhüten, dass die zu formende Masse an der Drehbewegung der Schnecke sich betheiligt. Von diesem Sternrad ab wird die Röhre, in welche die Schnecke ragt, sowie die eigentliche Formröhre, das Mundstück, durch Wasser gekühlt, um hierdurch eine Kühlung bezieh. Erhärtung des zu bildenden Stranges zu vermitteln. Vor dem Mundstück, über und unter dem gebildeten Strange liegen zwei Wellen L, auf welche je ein Paar Ringe befestigt sind, welche radiale Messer-

Fig. 248.

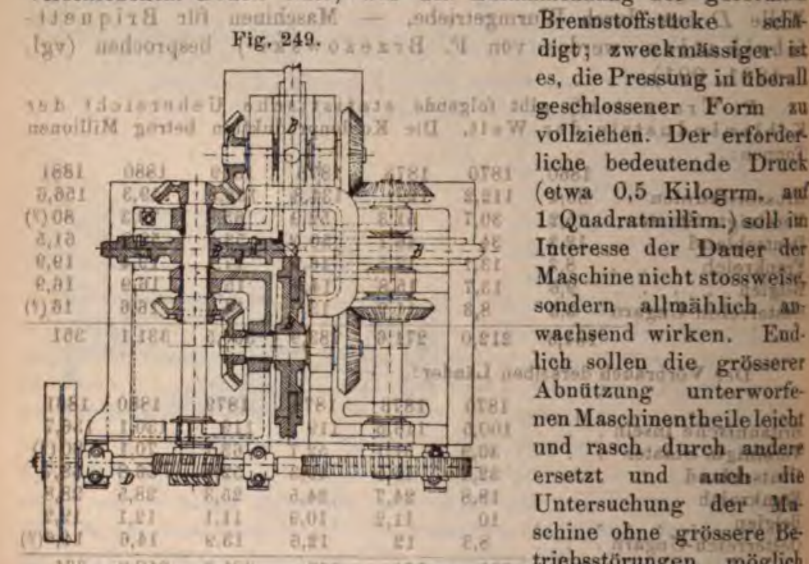


zwischen sich tragen; bei Drehung dieser Körper treffen je zwei Messer auf einander, so dass sie den Strang an dieser Stelle zerlegen. Bei dieser Anordnung erscheint als besonders bedenklich, dass die Drehung von Messerwellen durch den hervorquellenden, zu schneidenden Strang selbst erfolgen soll.

G. Steeneck in Gnarrenburg (*D. R. P. Nr. 19670) beschreibt einen Torfschneider.

Billan's Maschine zum Verfertigen rundlicher Kohlenziegel[1]) ist auf Grund folgender Erwägungen entworfen. Die gebräuchliche Gestalt und Grösse der aus (mit etwa 8 Proc. Theer gemischten) Kohlenklein durch Zusammenballen gefertigter Brennstoffstücke ist unzweckmässig, indem letztere meistens eine Zertrümmerung der Ziegeln erfordern, bevor sie in das Feuer geworfen werden. Hieraus entsteht ein Arbeitsverlust, ausserdem aber lästiger Gruss. Die kantige Gestalt der Stücke führt schon während der Verfrachtung zum Abstossen kleiner Brocken. Man soll daher die Brennstoffstücke rundlich gestalten und ihre Grösse so wählen, dass ein Zerschlagen derselben überflüssig ist. Zur Zeit erfolgt das Pressen der Kohlenziegel meistens in einer sich wenig verengenden Röhre, so dass die Reibung an der Wand der letzteren den nöthigen Gegendruck liefern muss. In Folge dessen findet das Ballen der Masse in verschiedenen Punkten des Querschnittes mit verschiedenem Druck statt, was den Zusammenhang der geformten Brennstoffstücke schädigt; zweckmässiger ist es, die Pressung in überall geschlossener Form zu vollziehen. Der erforderliche bedeutende Druck (etwa 0,5 Kilogrm. auf 1 Quadratmillim.) soll im Interesse der Dauer der Maschine nicht stossweise, sondern allmählich anwachsend wirken. Endlich sollen die grösserer Abnützung unterworfenen Maschinentheile leicht und rasch durch andere ersetzt und auch die Untersuchung der Maschine ohne grössere Betriebsstörungen möglich sein. Im Raum A (Fig. 249 u. 250) erfolgt die Mischung der vorher erwärmten Stoffe; von hier wird das Gemisch zwischen die vier Rollen B

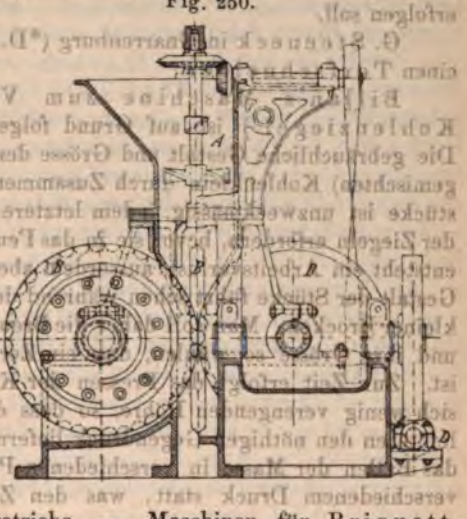
Fig. 249.



1) Génie civ. 1882 S. 278; Dingl. polyt. Journ. 245 S. 110.

geführt. Durch das Zusammenlegen der mit kugelförmigen Vertiefungen versehenen vier Rollenumfänge entstehen Hohlkugeln, entsprechend der Gestalt und Grösse der zu bildenden Brennstoffstücke. Indem nun der aus dem Mischer *A* niederfliessende Strang — an die Umfänge der Rollen *B* sich gut anschliessende Wände führen denselben — in die allmählich sich verengenden Hohlräume gezwängt wird, entsteht die erforderliche Pressung. Die geformten Brennstoffstücke entfallen den Hohlräumen, sobald diese sich unten öffnen. Die vier in Fig. 249 erkennbaren Kegelradpaare sichern die genaue gegenseitige Lage der Höhlungen; der Antrieb erfolgt von der Welle *D* aus durch Wurmgetriebe. — Maschinen für Briquettfabrikation werden von F. Brzezowski[1]) besprochen (vgl. J. 1881. 991).

Fig. 250.



P. Trasenter[2]) gibt folgende statistische Uebersicht der Kohlenindustrie der Welt. Die Kohlenproduktion betrug Millionen Tonnen:

	1860	1870	1873	1878	1879	1880	1881
Grossbritannien .	85,4	112,2	129	134,8	135,8	149,3	156,6
Vereinigte Staaten .	15,2	30,7	51,3	52,9	63,8	70,3	80 (?)
Deutschland . . .	12,3	34	46,1	50,5	53,5	59,2	61,5
Frankreich . . .	8,3	13,1	17,5	16,9	17,1	19,4	19,9
Belgien	9,6	13,7	15,8	14,9	15,4	16,9	16,9
Oesterreich-Ungarn	3,5	8,3	11,9	13,9	14,9	16,6	16 (?)
	134,3	212,0	271,6	283,9	300,5	331,1	351

Der Verbrauch derselben Länder:

	1870	1873	1878	1879	1880	1881
Britannische Inseln . . .	100,5	116,5	119	119	130,1	136,7
Vereinigte Staaten . . .	30,9	51,1	52,7	63,7	70,1	80 (?)
Deutschland . . .	32,4	45,5	49,3	52,2	56,8	58,7
Frankreich . . .	18,8	24,7	24,5	25,3	28,5	28,8
Belgien	10	11,2	10,9	11,1	12,1	12,2
Oesterreich-Ungarn . . .	8,3	12	12,6	13,9	14,6	14,6 (?)
Total	201	261	269	285,2	312,2	331
Ueberschuss der Produktion	11	10,6	14,9	15,3	18,9	20

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen Beilage Nr. 5

2) Revue univ. des Mines 1882; Revue univ. 1882 S. 324

Paraffin, Ozokerit, Wachs und Stearin.

In den Hohlräumen einer Basaltlava von Paterno in der Nähe des Aetna fand O. Silvestri[1]) krystallisirtes Paraffin, von 56° Schmelzpunkt. Paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe hatte er in den Poren und Blasen der Laven des Aetna bereits früher gefunden.

Zur Reinigung von Ozokerit will O. v. Gruber in Pecek (Oesterr. P. v. 20. Sept. 1880) 100 Th. Ozokerit mit 5 Th. rauchender Schwefelsäure auf 80° erwärmen, nach Entfernung des abgeschiedenen Harzes mit 10 Th. Wasserglaslösung mischen, dann 200 Th. Wasser zusetzen und das abgeschiedene Ceresin mit einem angeblich vom Erf. neu dargestellten Stickstoff-Kohlenstoff aufnehmen, schliesslich destilliren. — Verständlicher ist der Vorschlag von H. Goldhammer[2]), das rohe Erdwachs auf 180° zu erwärmen, um die leichten Oele zu verdampfen, auf 100° abzukühlen und unter Umrühren mit 10 Kilogrm. Schwefelsäure zu versetzen, dann wieder auf 180° zu bringen, bis eine abfiltrirte Probe weiss ist, nochmals auf 100° abzukühlen, mit 20 Kilogrm. Satz von Blutlaugensalz zu mischen, nochmals auf 180° zu erhitzen, dann auszugiessen und zu pressen (vgl. J. 1881. 995).

Zum Bleichen von Rohparaffin und Erdwachs werden diese nach Molon[3]) mit 5 Proc. Schwefelnatrium erwärmt, mit Wasser gewaschen, mit 20 Proc. Amylalkohol erwärmt, einige Zeit lang stehen gelassen und schliesslich gepresst.

Zur Herstellung von hartem und geruchlosem Paraffin aus Paraffinmasse, Paraffinschuppen oder aus weichem Paraffin werden diese Stoffe nach H. Ujhely in Wien (Oesterr. P. v. 9. Juli 1880) in Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, in den diesen entsprechenden Aldehyden und Ketonen, in Phenol oder aber in Gemischen derselben mit leichten Kohlenwasserstoffen heiss gelöst. Das aus dieser Lösung herauskrystallisirte Paraffin wird durch Erwärmen von den letzten Resten des Lösungsmittels befreit, dann mit Thierkohle oder den Rückständen der Blutlaugensalz-Fabrikation entfärbt (J. 1880. 846).

Zur Kenntniss des Bienenwachses. Schalfeef glaubt durch fractionirte Fällung mit essigsaurem Blei aus dem Wachs verschiedene Säuren abgeschieden zu haben, deren eine die Formel $C_{34}H_{68}O_2$ haben sollte. F. Zatzek[4]) hat ebenfalls verseiftes Wachs mit Bleizucker gefällt, die Zusammensetzung der gewonnenen Säure entspricht jedoch der Formel der Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, nicht aber der Schalfeef'schen Formel (vgl. S. 1028).

Herstellung fester Fettsäuren. A. Müller-Jacobs in Moskau (D. R. P. Nr. 17 264) will Oelsäure oder Baumwollsamenöl,

1) Gazz. Chim. Ital. 12 S. 9.
2) Organ f. Oel- und Fetts. 1882 Nr. 3.
3) Monit. Prod. chim. 12 S. 209.
4) Monatsh. f. Chemie 1882 S. 677.

Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl und Thrane auf 6° abkühlen, mit 30 bis 40 Proc. ebenfalls gekühlter Schwefelsäure von 1,823 bis 1,826 spec. Gew. mischen und, sobald die Temperatur des Gemisches auf 35° steigt, dieselbe mit dem doppelten Volumen Wasser versetzen. Nach 24stündigem Stehen wird die Glycerin und Schwefelsäure haltige Flüssigkeit entfernt, die gebildete Sulfoverbindung der Fettsäure aber mit Wasser gekocht, so dass sich Oxyoleïnsäure bilden soll: $2C_{17}H_{32}.SO_3H.COOH + 3H_2O = C_{17}H_{35}.COOH + C_{17}H_{33}O.COOH + 2H_2SO_4$. Die beim Abkühlen sich ausscheidende feste Fettsäure wird abgepresst, mit Alkohol und Benzin gewaschen, endlich destillirt. Sie schmilzt dann bei 70,6° und dient zur Herstellung von Kerzen. Die flüssig bleibende Oxyoleïnsäure soll nach der Verseifung mit Alkalien als Beize in der Türkischrothfärberei oder in der Seifenfabrikation verwendet werden.

Bei der Destillation roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf haben A. Cahours und E. Demarçay[1]) als Zersetzungsprodukte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und Säuren der Essigsäurereihe, sowie die Bildung der zweibasischen Sebacinsäure und Suberinsäure nachgewiesen. — Zur Gewinnung von Fettsäuren aus Wollfett wird dasselbe nach V. Buisine[2]) mit Kalk unter 8 Atm. Druck erhitzt, dann wird mit überhitztem Wasserdampf das Cholesterin abdestillirt, oder die unverseifbaren Beimengungen werden durch Lösungsmittel ausgezogen. Aus der zurückbleibenden Kalkseife werden durch Zusatz von Salzsäure die Fettsäuren gewonnen. In entsprechender Weise kann auch der durch Fällen mit Kalk aus Wollwaschwasser erhaltene Schlamm verwerthet werden.

Nach G. Hartl[3]) sind bei der Stearinkerzenfabrikation keine anderen Fortschritte gemacht worden, als dass die schwefelsaure Verseifung, ohne zu destilliren, mit gutem Erfolge im Grossen ausgeübt wird. Die Stearinkerzen sind nicht besser, aber sie sind härter geworden, wodurch beim Anzünden der Uebelstand eintritt, dass, wenn man dieselben nicht mit Vorsicht anzündet, die Kerzen durch das Ablaufen der Stearinsäure verunstaltet werden, wodurch das Licht von den sie umgebenden Zacken und Spitzen beeinträchtigt wird. Da durch die Einführung der künstlichen Butter- und Oleo-Margarin-Fabrikation dem Unschlitt die leichter schmelzbaren Theile entzogen werden und die festen Rückstände, nämlich das Stearin, zur Kerzenfabrikation verwendet wird, so hat sich der Schmelzpunkt der reinen Stearinsäure erhöht, wodurch es unvermeidlich ist, dass die Kerzen beim Anzünden ablaufen, indem ein Theil des Dochtes verbrennt und die dadurch entstehende kleine Flamme die geschmolzene Stearinsäure nicht aufsaugen kann; es ist daher nothwendig, dass man die Stearinkerze beim Anzünden in eine horizontale Lage bringt und einige Male umwendet, bis die Stearin-

1) Compt. rend. 94 S. 610.
2) Les corps gras industr. 8 S. 375.
3) Wochenschrift des niederösterr. Gewerbevereins 1881 S. 484.

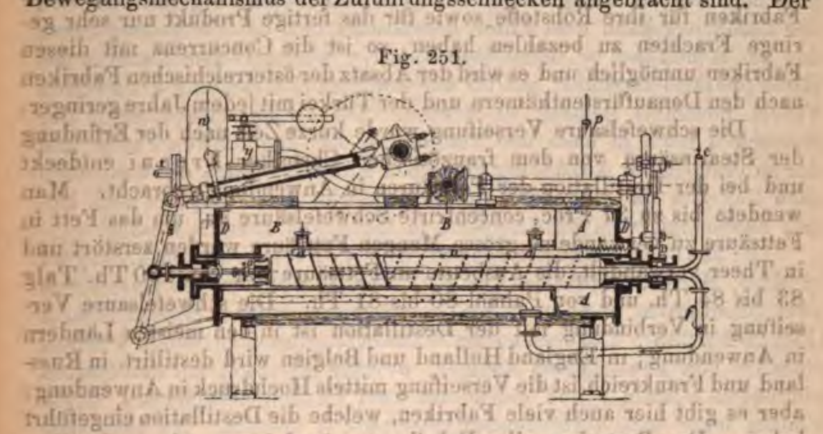
säure der Kerze etwas geschmolzen ist, wodurch dieser Uebelstand vollkommen vermieden wird. Manche Stearinkerzenfabrikanten helfen diesem Uebelstande dadurch ab, dass sie der Stearinsäure Paraffin zusetzen, wodurch die Kerzenmasse leicht schmilzt, jedoch, wenn an einem Orte mehrere Kerzen brennen, ein unangenehmer Geruch entsteht, welcher besonders beim Auslöschen der Kerzen sehr lästig ist. Die Apollokerzenfabrik verwendet einen grossen Theil des bei der Margarinfabrikation erhaltenen Stearins (Presstalg) zu Phöbuskerzen und Secunda-Apollokerzen; die Phöbuskerzen sind ein Gemenge von Stearinsäure und Paraffin, die Secunda-Apollokerzen sind aus Stearinsäure und Fettsäure hergestellt. Die holländischen und belgischen Fabriken verwenden sehr billiges Palmöl, erzeugen mittels Destillation Palmitinsäure und bringen ihre schlechten Kerzen mit genau nachgeahmten Etiquetten als Apollokerzen in den Handel. Da die holländischen und belgischen Fabriken für ihre Rohstoffe sowie für das fertige Produkt nur sehr geringe Frachten zu bezahlen haben, so ist die Concurrenz mit diesen Fabriken unmöglich und es wird der Absatz der österreichischen Fabriken nach den Donaufürstenthümern und der Türkei mit jedem Jahre geringer.

Die schwefelsaure Verseifung wurde kurze Zeit nach der Erfindung der Stearinsäure von dem französischen Chemiker Frenni entdeckt und bei der Destillation der Fettsäuren in Anwendung gebracht. Man wendete bis zu 37 Proc. concentrirte Schwefelsäure an, um das Fett in Fettsäure zu verwandeln; grosse Mengen Fettsäure wurden zerstört und in Theer verwandelt, die Ausbeute an Fettsäure war von 100 Th. Talg 83 bis 84 Th. und von Palmöl 80 bis 81 Th. Die schwefelsaure Verseifung in Verbindung mit der Destillation ist in den meisten Ländern in Anwendung; in England Holland und Belgien wird destillirt, in Russland und Frankreich ist die Verseifung mittels Hochdruck in Anwendung; aber es gibt hier auch viele Fabriken, welche die Destillation eingeführt haben. Das Bestreben aller Fabrikanten ist dahin gerichtet, die Verluste an Fettsäure, welche durch die Destillation entstehen, zu vermeiden. Bei der internationalen Ausstellung in Paris 1867 hatte Adolf de Milly Fettsäure und Stearinsäure ausgestellt, welche durch schwefelsaure Verseifung ohne Destillation erzeugt wurde. Die Fettsäure war grau, die Elaïnsäure beinahe schwarz, die Stearinsäure war ebenfalls nicht besonders schön, daher auch diese Verfahrungsweise Milly's keine Anwendung fand. Im J. 1870 liess sich J. C. A. Bock aus Kopenhagen (J. 1872. 835) eine Verfahrungsweise in Oesterreich patentiren, nach welcher alle Gattungen Fette durch Schwefelsäure in Fettsäure verwandelt werden, ohne zu destilliren. Bock liess sein Patent zum Kaufe ausbieten, für welches er 300 000 M. forderte. Die vorgelegten Proben von Fettsäure und Stearinsäure waren sehr schön; insbesondere war die Stearinsäure von ausgezeichneter Schönheit, die Kerzen hatten einen hellen Klang und fühlten sich wachsartig an. Bock gab an, dass nach seiner Verfahrungsweise von 100 Th. Talg 68 bis 70 Th. Stearinsäure und 23 bis 24 Th. Elaïnsäure erhalten werden, während

man bei der gewöhnlichen Fabrikation nur 44 bis 45 Th. Stearinsäure und 49 bis 50 Th. Elaïnsäure erhält. Bezügliche Versuche aber, welche Bock in der Hartl'schen Fabrik ausführte, misslangen vollständig. Dagegen gelang es Hartl selbst, die schwefelsaure Verseifung durchzuführen, aber die Ergebnisse, welche Bock versprochen hatte, waren nicht zu erreichen, und es wird kaum Jemand gelingen, aus 100 Th. Talg 70 Th. schöne weisse Stearinsäure mit einem Schmelzpunkt von 60° zu erhalten.

Der Kühlapparat für die zur Fabrikation von Stearin angewendeten Fette von J. Messener in Metz (D. R. P. Nr. 16029) besteht aus einem halbrunden, 1,5 Meter langen Behälter von verzinktem Eisenblech, welcher an beiden Enden durch zwei gusseiserne Deckel D (Fig. 251) geschlossen ist, an welchen die Pumpen sowie der Bewegungsmechanismus der Zuführungsschnecken angebracht sind. Der

Fig. 251.



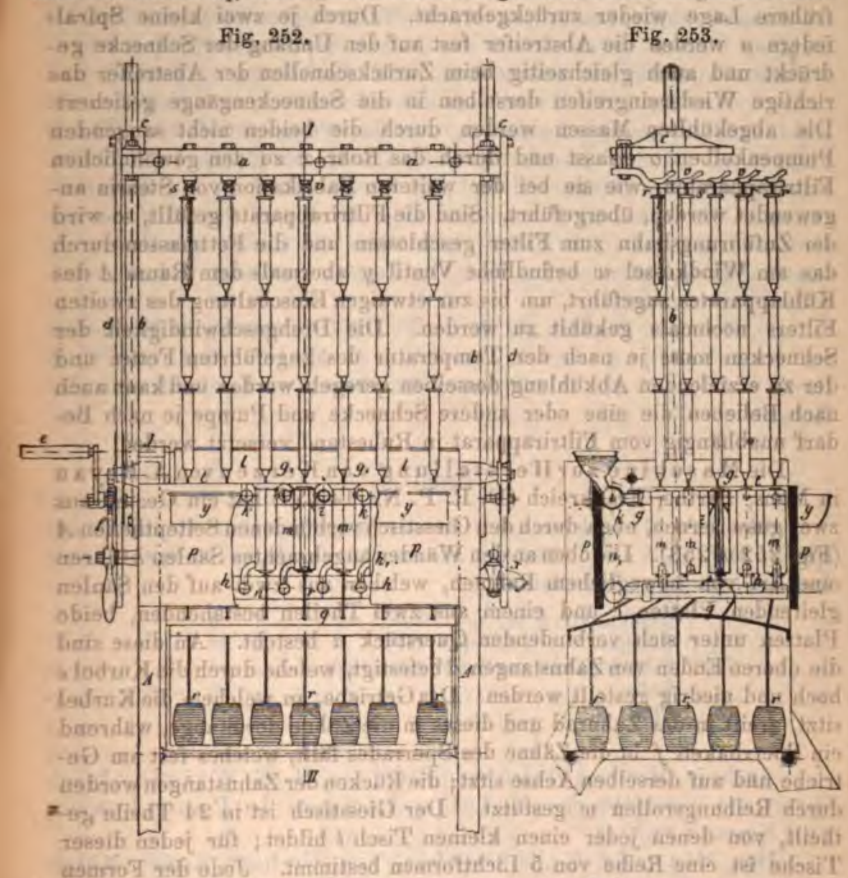
kleine Raum A des Behälters dient zur Aufnahme der zu kühlenden, durch Rohr p zufliessenden Fettmassen, während sich in dem grösseren Raum B zwei geschlossene Cylinder befinden, welche stets von Eis oder kaltem Wasser umgeben sind. In jedem dieser beiden fest in dem Apparat lagernden Cylinder dreht sich ein hohler Blechcylinder von 20 Millim. kleinerem Durchmesser wie der Umhüllungscylinder mit am Umfang angebrachten schneckenförmigen Gängen. Durch diese Schraubengänge werden die im Raum A befindlichen Fettmassen durch den Kühlraum B nach den Pumpen übergeführt. Zur schnelleren Abkühlung der Fette wird dem Inneren jeder Schnecke durch das Rohr e von aussen kaltes Wasser zugeleitet, welches durch kleine Löcher am Umfange des am Ende geschlossenen Rohres in die rotirenden Cylinder tritt, und durch ein zweites Rohr f aus den beiden Schneckencylindern in den Raum B zur weiteren Abkühlung der beiden festen Umhüllungscylinder geschafft. Um ferner die abgekühlten Fettmassen von den Schnecken abzustreifen und den Pumpen zuzuführen, ist auf jeder der beiden Schnecken je ein hochkantig stehender, stählerner Abstreifer n ange-

bracht, welcher mit den Schraubengängen der Schnecke entsprechenden Einschnitten versehen ist. Es werden diese Abstreifer bei jeder Umdrehung der Schnecke um einen Zahn vorgeschoben und gleichzeitig nach jeder Umdrehung durch zwei am Umfang der Schnecke befindliche Knaggen um die Höhe des Schraubenganges gehoben und durch die Wirkung der am Ende des Abstreifers angebrachten Feder *i* in die frühere Lage wieder zurückgebracht. Durch je zwei kleine Spiralfedern *a* werden die Abstreifer fest auf den Umfang der Schnecke gedrückt und auch gleichzeitig beim Zurückschnellen der Abstreifer das richtige Wiedereingreifen derselben in die Schneckengänge gesichert. Die abgekühlten Massen werden durch die beiden nicht saugenden Pumpenkolben *o* erfasst und durch das Rohr *x* zu den gewöhnlichen Filtrirapparaten, wie sie bei der weiteren Fabrikation von Stearin angewendet werden, übergeführt. Sind die Filtrirapparate gefüllt, so wird der Zuführungshahn zum Filter geschlossen und die Fettmassen durch das am Windkessel *w* befindliche Ventil *y* abermals dem Raum *A* des Kühlapparates zugeführt, um bis zur etwaigen Einschaltung des zweiten Filters nochmals gekühlt zu werden. Die Drehgeschwindigkeit der Schnecken muss je nach der Temperatur des zugeführten Fettes und der zu erzielenden Abkühlung desselben geregelt werden und kann auch nach Belieben die eine oder andere Schnecke und Pumpe je nach Bedarf unabhängig vom Filtrirapparat in Ruhestand versetzt werden.

Die Maschine zur Herstellung von Kerzen von A. Royau in Mans, Sarthe, Frankreich (D. R. P. Nr. 14452) hat ein Gestell aus zwei gusseisernen, oben durch den Giesstisch verbundenen Seitentheilen *A* (Fig. 252 u. 253). Die oben an den Wänden angebrachten Säulen *b* führen eine Art von beweglichem Rahmen, welcher aus zwei auf den Säulen gleitenden Platten *c* und einem aus zwei Theilen bestehenden, beide Platten unter sich verbindenden Querstück *a* besteht. An diese sind die oberen Enden von Zahnstangen *d* befestigt, welche durch die Kurbel *e* hoch und niedrig gestellt werden. Das Getriebe, an welchem die Kurbel sitzt, greift in das Zahnrad und dieses in die Zähne der Stange, während ein Sperrhaken *f* in die Zähne des Sperrades fällt, welches fest am Getriebe und auf derselben Achse sitzt; die Rücken der Zahnstangen werden durch Reibungsrollen *w* gestützt. Der Giesstisch ist in 24 Theile getheilt, von denen jeder einen kleinen Tisch *t* bildet; für jeden dieser Tische ist eine Reihe von 5 Lichtformen bestimmt. Jede der Formen besteht aus einem Formenträger *m* aus Kupfer, in deren Mitte die Zinnform befestigt ist. In den leeren Raum, welcher die Form umgibt, kann man nach Belieben kaltes oder heisses Wasser zulassen, indem man oben und unten an jeder Formenreihe Rohre *g* und *h* anbringt und von diesen Röhren nach jedem Formenträger Zweigrohre g_1 und h_1 ableitet. Scheidewände *z*, welche oben in den Formenträgern angebracht sind, verhindern das Wasser, weiter vorzudringen. Die 24 Rohre *g* sind von der Hauptleitung *k* abgezweigt und stehen mittels dieser durch 8 Rohre mit einer oberen Mulde *l* in Verbindung. Der Wasserzufluss aus der

Mulde l in die Rohre g wird durch das Rohr i in der Leitung k so geregelt, dass die zu diesem Zweck in dem Rohre i angebrachten Lichte Ventile für die Zweigrohre bilden. Ein einziger Hebel j gestattet mit einem Hube den Zulass des Wassers oder den Verschluss für sämmtliche 24 Formenreihen. Unterhalb (den Röhren g_1 entgegengesetzt) befinden sich die Rohre h_1, welche die Formenträger m mit den Rohren h ver-

Fig. 252. Fig. 253.



binden. Diese Rohre h sind Abzweigungen der Leitung n, in welche unter Druck durch das Rohr n_1 das zum Erkalten der Formen bestimmte Wasser fliesst. Die Formenträger sind umgeben vom Giesstisch und den Brettern p, welche an den Seitenflächen des Gestelles befestigt sind; das vordere derselben hat die Rinne y, in welche der Talg und die Abfälle des Giesstisches fallen. Der Docht der Spulen r geht beim Abwickeln durch die oberhalb in q angebrachten Löcher. Nachdem die Dochte r die Formen durchzogen haben, werden sie in Reihen zu je 5 an Tragstücken s befestigt. Dies geschieht durch eine Art von Kneifern

oder Zangen *v*, welche mittels ihrer Seitenbacken die Dochte halten un
die Enden an die Seite der Tragstücke legen. Die Dochte sind, o
rund oder oval im Durchschnitt, geflochten und halb aus amerikan
scher roher, halb aus gebleichter Baumwolle mit einigen Flachsfäde
hergestellt. Angenommen, der Rahmen *c* ist herabgestiegen und befinde
sich etwas über dem Giesstisch; die 120 Dochte sind, nachdem sie übe
die Formen hinweggeschritten, an den Tragstücken befestigt. Mit de
nöthigen Vorsicht geschieht nun das Giessen des Stearins, Talges u. s. w
Nachdem alle Formen gefüllt sind, wird die Leitung n_1 geöffnet un
sofort kreist das kalte Wasser um sämmtliche Formen. Nachdem di
Abkühlung für genügend erachtet, wird das Wasser durch den Hahn *i*
abgelassen. Gleich darauf öffnet man mittels des Hebels *j* die Warm
wasserleitung des Behälters *l* und das Wasser stürzt in die Zwischen
räume. Die metallene Form dehnt sich, die Kerze löst sich von de
Form und man hebt 120 Kerzen, indem man die Kurbel *e* in Bewegun
setzt. Die Behälter werden frei, die Formen gereinigt und ein neue
Guss kann beginnen.

E. Rost in Dresden (D. R. P. Nr. 15 782) beschreibt Maschine
zur Bearbeitung der Kerzen[1]). A. Motard u. Comp.[2]) i
Berlin (*D. R. P. Nr. 19 656) eine Maschine zum Konischfraisen de
Kerzen.

Erdöl.

Die Erdölvorkommen in der Argentinischen Republik be
spricht E. L. Baker[3]). Das Oel aus der Provinz Jujuy ist fast schwar
und ergibt bei der Destillation

Naphta, von 0,740 spec. Gew.	6
Kerosen, von 0,814 spec. Gew.	29
Schwere Oele, von 0,900 spec. Gew.	53
Koks	10
Gase	2
	100

Auch in Mendoza findet sich Erdöl. — H. E. Wrigley[4]) er
läutert die Geologie der Erdölvorkommen in Pensylvani
und New-York.

Das Siaryer Naphtagebiet im Gorlicer Kreise Mittel
galiziens und sein geologisches Verhalten beschreibt F. Montag[5])
Darnach mag es heute wohl als erwiesene Thatsache gelten, dass da
galizische Erdöl seinen Ursprung in der secundären Bildung habe
muss, weil in jüngerem Gebirge, selbst bei 600 Meter, wo die Bohrlöche

1) Vergl. Dingl. polyt. Journ. 244 S. *144.
2) Zeitschrift f. Paraffin-, Mineralöl- u. Braunkohlen-Industrie 1883 S. 2
3) Oil and Drug News 1882 (Juni) S. 11.
4) Engin. Mining Journ. 35 S. *315.
5) Berg- und hüttenm. Zeit. 1882 S. 215 und 297.

Verzeichniss der Mineralöl- und Paraffin-Fabriken der Provinz Sachsen und deren Betrieb im Jahre 1880.

Firma der Fabrik.	Ort	Verarbeiteter Theer Kilogrm.	Zur Aufarbeitung verbrauchte Kohle Hektoliter	Davon selbst producirt Kilogrm.	Anzahl der beschäftigten Arbeiter überhaupt.	Ungefähres Anlage-Kapital Mark	Erbaut im Jahre
A. Riebek. Halle.	Webau	14 150 500	1 785 670	13 542 300	600	1 800 000	1859
	Oberröblingen a/See	4 849 400	457 067	3 849 400	30	?	1878
Sächsisch-Thüringische Actiengesellschaft für Braunkohlen-Verwerthung. Halle a/S.	Gerstewitz	5 738 950	369 868	5 738 950	164	760 000	1856
Vereinigte Sächsisch-Thüringische Paraffin- und Solaröl-Fabriken. Halle a/S.	Döllnitz	4 279 276	272 341	2 343 630	93	750 000	1856
[illegible]sner, Schneider u. Co. Zeitz.	Zeitz	3 900 000	280 800	1 700 000	100	750 000	1864
[illegible]rschen-Weissenfelser Braunkohlen-[illegible]ctien-Gesellschaft. Weissenfels.	Köpsen	3 868 850	160 228	3 391 450	117	500 000	1858
[illegible]A. Vehrings u. Söhne. Teuchern.	Teuchern	3 423 800	141 473	2 364 050	70	500 000	1865
[illegible]ehmsdorfer Mineralöl- u. Paraffin-Fabrik Actien-Gesellschaft. vorm. B. Hübner. Weimar.	Rehmsdorf bei Zeitz	2 255 825	146 139	470 460	75	764 530	1856
Dörstewitz-Rattmannsdorfer Braunk.-Industrie-Gesellschaft. Halle a/S.	Rattmannsdorf	2 092 510	88 800	2 092 510	47	339 000	1863/80
Waldauer Braunk.-Ind.-Gesellsch. Halle.	Waldau	2 218 387	191 720	2 218 387	46	570 000	1873
Billing, Damm u. Co. Halle a/S.	Halle a/S.	1 245 526	58 040	—	26	180 000	1867
Bunge u. Corte. Halle a/S.	Oberröblingen a/See	1 238 500	67 169	370 124	25	—	1871
C. H. Schultz. Wildschütz.	Wildschütz bei Deuben	1 047 542	53 100	—	19	200 000	1858
Heinrich Otto Schmidt. Zeitz.	Trebnitz	1 050 000	85 230	1 050 000	19	225 000	1863
		50 359 066	4 157 645	39 131 261	1431	7 338 530	

Sämmtliche waren das ganze Jahr im Betriebe.

Verzeichniss der Theerschweelereien der Provinz Sachsen und deren Betrieb im Jahre 1880.

Firma bez. Besitzer.	Lager der Schweelerei.	Anzahl der Retorten liegend	Anzahl der Retorten stehend	Verbrauchte Kohle zum Feuern. Hektol.	Verbrauchte Kohle zur Verschweelung. Hektol.	Producirter Theer. Kilogrm.	Ist der Theer verkauft oder verarbeitet.	Anzahl der beschäft. Arbeit.	Ungefähres Anlage-Kapital. Mark.	Erbaut im Jahre	Ob 1880 im Betriebe und wie lange
A. Riebeck. Halle a/S.	Rössulu	40	46	234 473	319 809	1 832 000	verarb.	40	?	1863/68	steh. d. ganze Jahr, liegende bis Oct.
	Wildschütz	—	68	503 000	705 000	2 748 500	"	56	?	1877	das ganze Jahr.
	Gaumnitz	—	44	313 120	539 430	2 800 000	"	34	?	1879/80	v. Januar bis Juni nur 33 Retorten.
	Reussen	—	67	642 667	961 133	5 697 300	"	54	?	1873/78	das ganze Jahr.
	Gosserau	—	22	92 410	109 510	464 500	"	20	?	1880	seit Juni 1880.
	Teutschenthal	—	36	179 296	368 472	1 783 700	"	24	?	1876/77	das ganze Jahr.
	Oberröblingen	—	12	49 420	89 348	452 200	"	6	?	1877	"
	Oberröblingen	—	46	228 351	340 115	1 613 500	"	26	?	1877/78	11 Monate.
Sächsisch-Thüring. Actien-Gesellschaft f. Braunkohlen-Verwerthung. Halle a/S.	Gerstewitz	—	51	434 147	599 430	3 215 750	"	47	951 000	1856	das ganze Jahr.
	Aupitz	—	15	46 200	46 860	292 650	"	13		1861	11 St. eis. u. 4 Chamotteöfen $^3/_4$ Jahr.
	Taucha	—	28	222 945	348 275	2 230 550	"	31		1871	das ganze Jahr.
Werschen-Weissenfelser Braunkohlen-Actien-Gesellschaft. Weissenfels	Köpsen	36	28	516 056	612 087	3 391 450	"	75	600 000	1858/79	"
	Wählitz	—	8								
	Gerstewitz	74	—								
	Kentschen	—	16								
	Runthal	40	—								
Carl Riebeck. Halle a/S.	Runthal	—	35	191 502	233 979	962 710	verkauft	99	900 000	1866	"
	Zaschendorf	—	16	44 983	42 086	103 450	"	15	320 000	1873	8 Ret. bis August.
	Crössuln	—	5	21 951	24 879	108 590	"	13	140 000	1871	bis zum September.
	Theissen	—	14	51 845	53 539	360 790	"	7	65 000	1876	m. Unterbrechungen.
	Dobris	—	12	48 666	27 953	160 386	"	26	300 000	1879	in Betrieb gesetzt im August.
F. A. Vehrigs u. Söhne. Teuchern	Teuchern	—	24	160 464	193 538	1 103 350	verarb.	13	120 000	1868	v. 1. April bis 15. Juni 12 Cylinder gestand. u. umgeb.

wegen gänzlicher Verengung eingestellt werden mussten, keinerlei Rü
stände irgend eines chemischen Processes vorgefunden wurden, im Geg
theil zeigten sich immer noch von der Sohle aus entweder Oel oder a
nur Gase, was den Beweis liefert, dass das Oelbett noch tiefer zu
legen sei. Ob die Bohrtechnik mit der Zeit im Stande sein wird,
jene Hindernisse zu beheben, die die Tiefbohrungen so sehr erschwe
bis auf das eigentliche Oelbett zu kommen, darf einstweilen noch
zweifelt werden. Man wird sich wohl noch lange mit bis jetzt du
brochenen Ausbissen begnügen müssen, die, an und für sich recht ratio
ausgenutzt, unendliche Ausbeute geben. Selbst in Siary wurden
flüsse erreicht, und dies in verschiedenen Zonen, die bei den noch so
primitiven Handpumpen dennoch in 24 Stunden 5 bis 6000 Kilog
Rohöl gaben, und dies lange Zeit. Das Sirayer Rohöl ist paraffin
von schwärzlicher Farbe, ziemlich dünnflüssig, von 34 bis 40° B.;
die geringe Ausbeute, die auf den Gebirgssatteln mehr zu Tage
Schiefer- oder schieferhaltigen Gebirge erschrotet wird, ist zwar paraf
frei, jedoch von derselben Farbe, aber von 22 bis 26° B. und zu kü
lichen Maschinenölen u. dgl. sehr werthvoll. Bei grösserer Teufe w
es specifisch leichter und hochgrädiger. Es gehört hier auch kei
wegs zu den Seltenheiten, dass aus einem und demselben Schacht v
schiedengrädiges Oel gewonnen wird, natürlich nicht aus derselben Te
was darthun dürfte, dass es aus verschiedener Richtung und durch v
schiedene Erdschichten gehen muss. Die ergiebigsten Schächte
Siaryer Oelfeldes sind zu beiden Seiten desjenigen Rinnsales angel
das die im sogenannten „Halluch'schen" Wäldchen entspringen
Quellen aufnimmt; deshalb sind sie so eng aneinander gedrängt, dass
einem kaum 4 Joch (2,3 Hektar) grossen Felde eben 100 Schächte s
befinden, und doch ist unter allen diesen auch nicht einer, der nicht m
destens für 20 bis 200 000 Mark Rohöl gegeben hätte, wenngleic
einem Zeitraume von 10 bis 15 Jahren.

A. Okulus[1]) gibt Beiträge zu einer rationellen Petr
leumschärfung, mit besonderer Rücksicht auf die galizischen V
hältnisse. — S. Olszewski[2]) bespricht die bergesetzlichen Verh
nisse des galizischen Naphtabergbaues.

A. Nawratil[3]) macht Mittheilungen über 18 galizis
Erdölsorten. Er erinnert daran, dass einen sehr grossen Einf
auf die Destillationsresultate die Art und Weise, wie die Destilla
ausgeführt wird, weiter die Construktion und Grösse der Destillirappar
ausübt. Von nicht geringem Belang in dieser Richtung ist auch die
der Erhitzung der Destillirblasen. Erhitzt man dieselben nur von un
so dass die Wände nicht überhitzt werden, so bekommt man ein Pet
leum von einem höheren Entflammungspunkte als jenes, welches
Apparaten destillirte, wo der übergehende Dampf die erhitzten Wä

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 5.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1882 S. 235.
3) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 328 und 424.

der Blase berühren musste. In Galizien destillirt man das Rohöl fast durchgehends aus sehr kleinen Destillirblasen von etwa 1 Kubikm. Inhalt. Diese sind so eingemauert, dass nicht nur der Boden, sondern auch die Wände von der Flamme während der ganzen Destillation umspült werden. In Amerika destillirt man aus grossen Blasen, welche 1500 Fass (zu 159 Liter) aufnehmen; dieselben werden aber nur vom Boden aus erhitzt so, dass die Wände sich nicht überhitzen können. In Russland und Rumänien sind die grossen Petroleumdestillationen auf Dampfbetrieb eingerichtet; das Erdöl wird dort mit überhitztem Dampf destillirt.

Ueber die russische Erdölindustrie liegen Mittheilungen von Peacock[1]), — namentlich aber von M. Albrecht[2]) vor (vgl. J. 1881. 1001). Die Quellen in der Nähe Bakus sind auf Ländereien belegen, welche Russland i. J. 1723 von den Persern erwarb. Schon Peter d. Grosse, welcher diese Länder eroberte, erkannte den grossen Werth dieser Naphtagebiete und traf Anordnungen, die Naphta von hier nach Russland überzuführen. Diese Ländereien wurden allerdings unter der Herrschaft Anna Iwanowna's i. J. 1775 den Persern zurückgegeben, jedoch 1806 wieder erworben, so dass sie 1813 der Krone zugezählt wurden. Dieses Jahr kann als das Geburtsjahr der russischen Naphta-Industrie bezeichnet werden, da die Naphtaquellen von 1813 ab seitens der Regierung an Private in Pacht (Otkup) vergeben wurden. Es ist anzunehmen, dass die Naphta damals in rohem Zustande von der Bevölkerung verbraucht und zum Theil auch nach Persien verkauft wurde. Später begann man das rohe Bergöl zu destilliren, und bewahrt das Tifliser Archiv die Zeichnung des ersten Destillirkessels auf, der 1823 von dem Panninschen Bauern W. A. Dubinin und dessen Brüdern erfunden und in Gebrauch genommen wurde. Von 1830 ab finden wir von der Krone gesammelte statistische Angaben über die Entwickelung der kaukasischen Naphtaindustrie, welche in einer Tabelle graphisch dargestellt sind. Aus dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, dass die Produktion an roher Naphta 1830 etwa 100 000 Pud (1 638 100 Kilogrm.) das Jahr betrug und bis 1863 allmählich stieg auf 300 000 Pud (S. 1086). In dieses Jahr fällt die Einführung des kurz zuvor entdeckten amerikanischen Petroleums, welches sich durch seine vorzüglichen Eigenschaften und seine Wohlfeilheit schnell den Weltmarkt eroberte. Die Amerikaner gaben damit gleichzeitig den Anstoss zu einer lebhafteren Entwickelung all der anderen, in Europa vorhandenen Produktionsstätten von mineralischen Leuchtstoffen und unter diesen auch der Bakuschen Naphtaindustrie. Die Produktion derselben stieg von 1863 bis 1870 schnell auf 1 700 000 Pud Rohnaphta, um in den Jahren 1871 und 1872 wieder auf 1 536 000 Pud herabzugehen. Im J. 1872 entschloss sich die Krone, das bisher beliebte Pachtsystem der

1) Journ. Soc. of Arts 30 [illegible]
2) Riga's[illegible] [illegible]ezei[illegible] [illegible]219.

Naphtaländer zu verlassen, letztere zu pa
Landantheile meistbietend an Private zu v
herigen Pacht wurde ein Accisesystem einge
Thätigkeit befindlichen Destillirkessel eine be
der Krone entrichtet werden musste. Währe
nur aus flachen Brunnen mit der Hand geschö
in Lederschläuchen auf dem Rücken von Ka
Destillationen geschafft hatte, begann man i
der Balachanschen Fläche bei Baku nach Na
in den erbohrten Quellen auf einen so koloss
der Preis der Rohnaphta sofort von 45 Kop
letzten 20 Jahren gewesen war, auf 2 Kop.
1875 kostete das Pud roher Naphta in Bak
Gewinnung von Rohnaphta stieg v. J. 187
laufenden J. 1882 annähernd 50 Millionen I
die Vermehrung der Naphta-Raffinerieen von
von raffinirtem Petroleum gleichen Schritt.
250 Fabriken, die sich mit der Raffinerie vo
und die Petroleumausfuhr aus Baku wird für
Pud geschätzt. Im J. 1877 war übrigens das
hemmende Hinderniss der Kronsteuer gefall
eine freie und breite Entwickelung der Indus

Anfangs 1876 befanden sich die Produk
Naphtaindustrie noch in folgendem primitiver
Quellen geförderte Rohnaphta gelangte in off
sie ein bis an die Kniee im Oele stehender Ar
(Burdjuki) füllte, in denen sie sodann auf F
bracht wurde, welche etwa 11 Werst (1 We
fernt in der „Schwarzen Stadt“ (Tscherny G
betrugen damals bei einer Produktion von 10
Transportkosten von den Quellen bis zu den
Pud, was auf das Pud Petroleum, von welc
naphta erhalten wird, 27 Kop. ausmacht, da
rückstände zu dieser Zeit noch keine Verwer
fach fortgoss. Heute wird in Baku das P
ungefähr 27 Kop. verkauft. Das Land um
tationslose, holzarme Felsengegend. Das zu
und die Reifen mussten aus dem Innern Russ
und über das kaspische Meer unter grossen U
führt werden, so dass das Petroleum unter de
das Pud 30 Kop., unter ungünstigen Verh
Fasstage kostete, welche für die Käufer im
werthlos war. Auf Segelschiffen wurde das P
Meer bis Astrachan und von hier die Wolga
Umladung nach Nischny-Nowgorod geschafft,
für Petroleum war. — Von N o b e l wurde nu

Quellen kommend, in grossen eisernen Behältern gesammelt und von diesen mittels Dampfpumpen durch eine eiserne Röhrenleitung nach den Fabriken in Tscherny Gorod bei Baku (vgl. S. 1085) getrieben. Das in den Fabriken abdestillirte Petroleum wird gleichfalls in eisernen Behältern gesammelt, welche sich an den Landungsstellen der Gesellschaft am Meere unweit der Raffinerieen befinden. Aus diesen wird es in besonders dazu construirte Caisson-Dampfer gepumpt. Diese Dampfschiffe bringen nun das Petroleum bis auf die Rhede „Neunfuss“ vor Astrachan, wo es in Flussbarken oder flachgehende eiserne Räderdampfer, welche ebenfalls mit Petroleumbehältern versehen sind, übergepumpt wird. Letztere Fahrzeuge gehen die Wolga hinauf bis Zarizyn, wo sich eine grosse Centralstation der Nobel'schen Gesellschaft befindet und das Petroleum aus den Schiffen in eiserne Behälter übergepumpt wird, die auf dem erhöhten Wolgaufer stehen und aus denen es direkt in Cysternen-Waggons abläuft, die das Petroleum nach den Haupthandelsplätzen Russlands bringen. Die Behälter in Zarizyn fassen jedes 80 000 bis 100 000 Pud (etwa 1600 Tonnen) Petroleum. Gegenwärtig sind in Zarizyn 14 solcher Behälter mit zusammen 1 260 000 Pud Fassungsraum aufgestellt. Aehnliche, der Gesellschaft gehörige Anlagen bestehen gegenwärtig in Moskau, Petersburg, Charkow, Kiew, Minsk, Berditschew, Saratow, Orel, Dünaburg, Warschau und Riga. In allen diesen letzteren zusammen sind, ausser einer grossen Anzahl kleinerer Behälter 40 grosse zu 80 000 bis 100 000 Pud Inhalt, aufgestellt, so dass auf allen Stationen 4 000 000 Pud (65 524 Tonnen) Petroleum gleichzeitig lagern können. Das Petroleum wird in diesen Stationen aus den Cysternen-Waggons in die Behälter übergepumpt und wird aus diesen nach Bedarf für den Lokalconsum in Fässer gefüllt. Die Rigaer Anlage war von den genannten die ersterbaute, und wurde deren Betrieb im Frühjahr des Jahres 1880 eröffnet. Die Gesellschaft hat auf ihren Werken in Baku 150 Dampfkessel mit Dampfmaschinen und Pumpen und 40 Destillirkessel im Betriebe und beschäftigt daselbst 2000 Arbeiter. Die Raffinerieen liefern täglich 35 000 Pud fertigen Petroleums. Aus Baku ausgeführt wurden von der Gesellschaft:

	Petroleum Pud		Naphtarückstände Pud
1881	3 084 667	und	2 485 975
und im J. 1882 voraussichtlich	6 000 000	„	8 000 000

Das Beispiel Nobel's, die Naphta in Röhrenleitungen zu befördern, fand rasch Nachahmer. Trotzdem i. J. 1879 von den Quellen bis zu Tscherny Gorod, dem Sitz der Fabriken, eine Eisenbahn erbaut wurde, bauten andere Unternehmer auf ihre Kosten Röhrenleitungen für dieselbe Strecke, deren Gesammtzahl heute in Baku 6 beträgt (vgl. S. 1085). Selbst heute noch werden Naphtarückstände in Baku zum Sprengen der Strassen benutzt, und der überwiegend grösste Theil der von Baku ausgeführten Rückstände wird als Brennmaterial auf den Dampfern des kaspischen Meeres und der Wolga verwandt. Wenn die

Herstellung von Leuchtgas aus Naphta und Naphtaölen in Russl
weitere Fortschritte machen wird, so dass genügende Mengen Gastl
zur Verfügung stehen werden, steht nicht zu bezweifeln, dass der R
nirung desselben zu aromatischen Kohlenwasserstoffen eine grosse
kunft bevorsteht. Eine Vergasung der Naphtarückstände, nur
Zweck der Theergewinnung, unter Nichtbenutzung des Gases, was
fabrikmässig vor einigen Jahren im Kaukasus einführen wollte, hat
selbst dort, wo die Rückstände einen sehr geringen Werth haben, als
rentabel herausgestellt (vgl. S. 515).

Die wichtigste Verwerthung der Naphtarückstände ist deren Ve
beitung zu Maschinen- und andern Oelen. Die Naphtarückstände, de
specifisches Gewicht je nach ihrem Ursprunge zwischen 0,895 und 0,
schwankt, ergeben bei der fractionirten Destillation unter Einführ
überhitzten Wasserdampfes Oele von verschiedenen specifischen
wichten, welche, durch Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt
theilweise zum zweiten Male destillirt, verschiedene Verwendung find
Die werthvollsten dieser Oele sind die hellen Maschinenöle im specifis
Gewichte von 0,895 bis 0,915, welche wegen ihrer Reinheit, ihrer C
sistenz und Unveränderlichkeit mehr und mehr die Vegetabilöle b
Schmieren von Maschinentheilen aller Art verdrängen. Ausser ih
werden gewonnen dunkle Maschinenöle für grobe Maschinentheile, Ei
bahnwaggons u. dgl., Cylinderöle, mineralische Maschinenfette, Vase
leichtere hoch raffinirte Mineralöle, Petroleum von hohem Entflammun
punkt, Gasöl und als Destillationsrückstand Naphta-Goudron. Die
sellschaft Ragosin, deren Maschinenöle unter dem Namen Ol
naphta bekannt sind, betrieb bis vor Kurzem 2 grosse Fabriken,
eine in Balachna bei Nischny-Nowgorod, wo Naphtarückstände raffi
wurden, und die andere in Konstantinowo, im Jaroslawschen Gouver
ment, in welcher Rohnaphta verarbeitet wurde. Es sollen auf beid
Fabriken 2 600 000 Pud Rohmaterial jährlich destillirt worden s
Ausgestellt waren in Moskau ausser einer Reihe von Laboratorium-P
paraten, folgende Produkte:

Rohnaphta . . . . spec. Gew. 0,
Benzin (Siedep. 75—92°) . . . . „ „ 0,
„ („ 92—120°) . . . . „ „ 0,
Kerosin Ia . . . . „ „ 0,
„ IIa . . . . „ „ 0,
Astralin . . . . „ „ 0,
Leuchtöl . . . . „ „ 0,
Gasöl . . . . „ „ 0,
Solaröl . . . . „ „ 0,
Naphtarückstände . . . . „ „ 0,
Helle Maschinenöle für Spindeln, Dampfmaschinen und -Cylinder im sp
Gewicht von . . . . 0,895—0,
Dunkle Maschinenöle für Eisenbahnen im spec. Gewicht von . 0,901—0,
Entfärbte Oele im Gewicht von . . . . 0,875—0,
Parfümirtes Oel (für Parfümerie-Zwecke). Mineral-Maschinenfette von 30—
Schmelzpunkt, Kaspeïn (weisses Vaselin), von 32—37° Schm
punkt (für kosmetische Zwecke) und Asphalt.

Ausserdem waren Proben von Paraffin ausgestellt, welches man in
ringer Menge aus den Naphtarückständen gewinnen kann. Leuchtöl
n 0,868 und das Solaröl von 0,876 haben keine grosse Existenz-
rechtigung. Diese Oele sind für brauchbare Brennöle schon zu schwer
d sollten anderweitig verwandt werden.

Eine sehr werthvolle Karte der Erdölquellen auf der
albinsel Apscheron liegt vor von St. Goolishambarow[1].
ach den auf der Karte angegebenen Bemerkungen liegen die Oelquellen
i Balakhany, bekanntlich die weitaus wichtigsten, 175 engl. Fuss (63
eter) über dem Kaspischen See, 90 engl. Fuss über dem Ocean. Von
er wird das Rohöl durch 4 Rohrleitungen zu den etwa 11 Kilom. ent-
rnten, östlich von Baku gelegenen Raffinerieen (Tscherny Gorod) ge-
hafft, von denen kurze Röhrenleitungen zum Meere führen. Eine
ohrleitung führt von den Oelquellen bei Balakhany direkt nach Baku,
ne nach dem etwa 9 Kilom. südöstlich gelegenen Surakhany (berühmt
irch den dortigen Tempel der Feueranbeter), und von der dortigen
affinerie wieder zum Meere. Die Gesammtlänge der Röhrenleitungen
ipe lines) beträgt 100 Kilom.; 1 Verst (1,07 Kilom.) kostet durch-
hnittlich 8000 Rubel. Die Oelquellen bei Balakhany sind ferner
irch Eisenbahn und Telephon mit Baku und den dortigen Raffinerieen
rbunden.

Das gewonnene Rohöl hat ein spec. Gew. von 0,780 bis 0,890, im
ittel von 868 und besteht durchschnittlich aus 86 Proc. Kohlenstoff,
3 Proc. Wasserstoff und 1 Proc. Sauerstoff. Es gibt etwa 35 Proc.
euchtöle von 0,819 spec. Gew. und 30° „fire test". Oelbrunnen waren
rhanden:

1830	82	Schachtbrunnen (pit wells)
1862	220	„
1872	415	„
1871	1	Bohrbrunnen (drilling wells)
1872	2	„
1873	17	„
1874	50	„
1875	65	„
1876	101	„
1879	301	„
1882	375	„

Die Brunnen sind durchschnittlich 350 engl. Fuss tief und liefern
Mittel täglich 1500 Pud oder 24 570 Kilogrm. Rohöl.

Die Rohölproduktion von Apscheron betrug i. J. 1832 150 000
ud (2 457 000 Kilogrm.), stieg langsam bis 1863 auf 340 000 Pud
569 200 Kilogrm.) und betrug dann, im Vergleich mit den von Baku
sgeführten Mengen Leuchtöl:

---

1) M[illegible] the Apsheron Peninsula by St. Goolishambarow. Eng.
flis. 1[illegible] die gütige Zusendung derselben verbindl. Dank! F.

	Rohölproduktion	Ausgeführtes Leuchtöl
1864	538 000 Pud	—
1865	554 291	100 000 Pud
1866	691 820	—
1867	998 907	—
1868	735 764	—
1869	1 685 229	—
1870	1 704 465	300 000
1871	1 375 523	380 000
1872	1 535 981	400 000
1873	3 951 575	832 800
1874	4 862 643	1 336 675
1875	5 809 043	1 990 041
1876	11 000 000	3 235 233
1877	15 000 000	4 594 766
1878	20 000 000	6 255 911
1879	23 000 000	6 963 658
1880	25 000 000	7 858 750
1881	30 000 000	11 634 285

Die Rohölproduktion stieg also auf 491 400 Tonnen, die Ausfuhr von Leuchtölen auf 180 570 Tonnen. Im Jahre 1859 war nur 1 Raffinerie vorhanden, 1861 2, 1870 bereits 45 und 1879 195 Raffinerieen.

Deutsches Erdöl. Im Felde des Erdölbergwerks Pechelbronn, Elsass, hat man bei 148 Meter Tiefe ein sehr ergiebiges Oellager erbohrt. Das nur 55 Millim. weite Bohrloch liefert unter starkem Druck und Gasentwicklung täglich 200 bis 240 Fass (je 150 Kilogrm.) Rohöl. Auch im Kreise Weissenburg soll in einer Tiefe von 83 Meter ein reiches Oellager angebohrt sein. Ueber die Hannoverschen Erdölvorkommen liegen Mittheilungen vor von Röhrig[1]), Engler[2]) u. A.[3]). Das Vorkommen scheint leider nicht so gross zu sein als man anfangs voraussetzte. Die grösste Menge des Rohöles wird mit Erfolg zu Schmierzwecken verwendet (vgl. J. 1880. 827).

Zur Behandlung von Erdöl. J. Deutsch in St. Johann a. d. S. (D. R. P. Nr. 17 261) will angeblich dadurch ein sparsam brennendes Erdöl erzielen, dass er 1 Liter Erdöl mit 4 Grm. Terpentinöl und 2 Grm. Kampfer mischt. Ausserdem soll der Docht 1 Millim. mit Talg bestrichen werden. — R. v. Kordig in St. Petersburg (D. R. P. Nr. 17 219) will zur Herstellung eines für Heizung und Beleuchtung verwendbaren Brennstoffes, „Kordigene" genannt, Kohlenwasserstoffe aus Erdöl oder Theer von 0,6 bis 0,75 spec. Gew. mit 1 bis 5 Proc. Essigäther, 0,5 bis 3 Proc. Schwefeläther und 0,5 Proc. parfümirtem Alkohol mischen.

Kaukasisches Erdöl. Nach Markownikoff und N. Oglobin[4]) entspricht der zwischen 150 bis 300° siedende Theil der

1) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 155.
2) Chem. Industrie 1882 S. 189.
3) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg u. Sohn).
4) Chem. Centralbl. 1882 S. 754.

kaukasischen Naphta nach Entfernung der Sauerstoffverbindungen der Zusammensetzung C_nH_{2n-2}, nach Entfernung der Kohlenstoff reicheren Kohlenwasserstoffe mittels Jod in der Siedehitze aber der Formel C_nH_{2n}. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurden 10 bis 20 Proc. dieser Kohlenwasserstoffe in schwer trennbare Gemische von Sulfosäuren übergeführt. Die Fraction 180 bis 190° gab z. B. die Salze $C_{11}H_{15}SO_3Na$ und $C_{10}H_{13}SO_3Na$, die Fraction 190 bis 200° die Salze zweier isomeren Sulfosäuren des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$, die Fraction 240 bis 250° $C_{13}H_{13}SO_3Na$, $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2$ und $C_{11}H_{13}SO_3Na$ sowie $C_{12}H_{13}SO_3Na$, aus welchen Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{11}H_{14}$, namentlich aber $C_{14}H_{28}$ und $C_{15}H_{30}$ erhalten wurden. Es enthält somit der zwischen 180 und 200° siedende Theil des Erdöles ausser wenig $C_{11}H_{16}$ noch Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und als Hauptbestandtheile Isomere des Cymols: Metamethylpropylbenzol und wahrscheinlich Durol. Der zwischen 240 und 250° siedende Theil enthält ein Isomeres des Propylnaphtalins, $C_{13}H_{14}$, dann $C_{12}H_{14}$, $C_{11}H_{14}$ und $C_{15}H_{30}$. Die Verfasser sehen keinen Anlass zu der Annahme, die aromatischen Kohlenwasserstoffe seien nicht schon fertig gebildet im Erdöl enthalten gewesen. Die Unbeständigkeit des Siedepunktes erklären sie durch die Anwesenheit dieser vielen Isomeren und braucht ihrer Ansicht nach nicht auf die Zersetzung während der Destillation zurückgeführt zu werden. — Mendelejeff widerspricht letzterer Angabe und zeigt, dass die massenhafte Gasentwickelung während der Destillation nur durch eine Zersetzung erklärlich ist.

J. Mendelejeff[1]) fand ferner, dass der bei 100 bis 105° siedende Theil der Bakunaphta von verschiedenen Orten das spec. Gew. 0,751 bis 0,756 bei 15° hatte, von amerikanischer Naphta aber 0,703 bis 0,710.

P. Schützenberger[2]) hat die auffallende Beobachtung gemacht, dass kaukasisches Erdöl, Benzol und Anilin, wenn sie mit Natrium oder Kupfer erhitzt und dann destillirt waren, bei der Elementaranalyse so viel Kohlensäure und Wasser gaben, als 100 bis 101,5 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff entsprechen. Wenn diese Verbindungen dagegen 2 Stunden lang dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, so gaben sie bei der Analyse wieder 100 Proc. Schützenberger glaubt hieraus schliessen zu müssen, dass Kohlensäure und Wasser unter Umständen eine andere als die gewöhnliche Zusammensetzung haben, dass somit die Atomgewichte innerhalb gewisser Grenzen schwanken. — Hoffentlich bestätigt sich diese Angabe nicht.

Zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Erdöl empfiehlt J. T. Stoddard[3]) die Verwendung eines 2 bis 3 Centim. weiten, 10 bis 12 Centim. hohen Cylinders. Das Röhrchen *a* (Fig. 254 S. 1088) ist bei *c* innerhalb des Korkes spitz ausgezogen. Beim Gebrauch wird der Cylinder *A* mit dem Probeöl zu etwa $^1/_3$ gefüllt, in ein Wasserbad bis zur Höhe des Erdölstandes eingesenkt und der Luftstrom mittels des

1) Zurn. rusk. chim. obsc. 14 S. 54.
2) Bullet. de la Soc. de chim. 37 S. 3.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2555.

Quetschhahnes *e* so regulirt, dass etwa 5 Millim. Schaum auf der O[illegible] fläche des Oeles unterhalten werden. Man prüft nun auf Entflamm[illegible] keit durch ein entweder von Grad zu Grad vor der Eröffnung von *A* [illegible] gebrachtes, oder auch daselbst fortdauernd brennendes Flämmchen. [illegible] Wichtigkeit ist es, den Apparat nicht so [illegible] ins Wasserbad einzusenken, dass die Oberfl[illegible] des Oeles unter der des Wassers steht, da [illegible] die oberhalb des Oeles liegenden und [illegible] Schaum benetzten Wände des Cylinders [illegible] heisser als das Oel werden, welches eine [illegible] niedrigung der Entflammungstemperatur [illegible] Folge hat. Die Handhabung des Appar[illegible] erfordert in so fern Vorsicht, als bei sehr [illegible] samem Luftstrom ein erheblich (bis 4°) höh[illegible] Entflammungspunkt gefunden wird als [illegible] raschem Strom.

Fig. 254.



Der Apparat zur gefahrlo[illegible] Untersuchung von Erdöl auf se[illegible] Entzündlichkeit von P. Semmler in Lieberose (D. R. [illegible] Nr. 18 065) besteht aus einem geschlossenen Gefäss mit zwei ru[illegible] Oeffnungen im Deckel. In die eine Oeffnung wird ein fast bis [illegible] Boden reichendes Rohr eingelöthet, in die andere ein Thermometer [illegible] gesetzt. Das Gefäss wird nun bis zu $^3/_4$ seiner Höhe mit dem zu u[illegible] suchenden Erdöl gefüllt; dann erwärmt man das Erdöl auf etwa 44° [illegible] hält ein brennendes Zündholz über die Oeffnung. Entzündet sich [illegible] entwickelte Gas sofort, so ist das Erdöl gefährlich; muss man je[illegible] wiederholt seine Oberfläche berühren, ehe es sich entzündet, so i[illegible] ungefährlich. — Beide Apparate sind zu genauen Prüfungen wohl [illegible] geeignet. — O. Braun in Berlin (*D. R. P. Nr. 18 076) hat seinen [illegible] genannten verbesserten Taucher (vgl. J. 1881. 1007) etwas [illegible] geändert [1]). Derselbe (D. R. P. Nr. 19 757) empfiehlt folgende V[illegible] besserungen am Abel'schen Petroleumprober. Das zur [illegible] nahme des Erdöles bestimmte massive Gefäss *A* (Fig. 255 u. 256 S. 1[illegible] ruht auf 3 Schraubenspitzen in dem mittels 3 Füssen *M*, *N* und *O* gestü[illegible] Ring *B*. Das Thermometer *T* reicht bis auf den Grund dieses Gef[illegible] während das zweite Thermometer *t* das Erdöl nicht berührt, sonder[illegible] Temperatur der Luft über dem Erdöl anzeigt. Ein längliches Zün[illegible] *e* in der Mitte des Deckels *C* zur Einführung der Zündflamme ist [illegible] schliessbar durch den runden, sich auf kreisförmiger Bahn bewege[illegible] Schieber *c*, welcher durch den Hebel *D* geführt wird. Das andere [illegible] von *D* bewegt sich auf dem punktirten Kreisbogen *1 2 3* derart, da[illegible] der Stellung *1* das Zündloch geschlossen, in der Stellung 2 offen ist [illegible] die Nase an das obere Ende des Hebels *G* anstösst; die Stellung *3* [illegible] der Hebel *D* nur einnehmen, wenn er die Stange *G* in die punktir[illegible]

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *165.

gegebene Lage schiebt. Die Stange G, welche durch das Gewicht Q in der gezeichneten Lage gehalten wird, ist drehbar um einen in dem Fuss O befestigten Stift g, so dass das untere Ende von G sich nach rechts bewegt, sammt dem daselbst befestigten kleinen Hufeisenmagnet n, wenn das obere Ende durch den Schieberhebel D nach links gedrückt wird, und wieder vermöge des Gewichtes Q in die gezeichnete Lage zurückkehrt, sobald der Druck des Hebels D oben nachlässt. Das Pendel P trägt oben die Zündflamme z und das Gewicht p, durch dessen Verschiebung die Schwingungsdauer des Pendels geregelt wird. Wird das eiserne Pendel an den Magnet n gelegt und dieser bis an die linke Kante von O nach rechts gezogen, so nimmt das Pendel nebst Zündlampe z die punktirte Lage 1 ein; zieht man nun den Magnet noch weiter zurück, so reisst er von dem Pendel ab und dieses schwingt durch 2 nach 3 und kehrt dort ohne Aufenthalt zurück; hat man während dieser Schwingung des Pendels dem Magnet n gestattet, in die gezeichnete Lage zurückzukehren, so bleibt der Magnet an ihm hängen und ist zu erneuter Auslösung bereit. Das längliche Wasserbad W dient nur zur Abkühlung des Erdölgefässes nach beendetem Versuch, wenn man einen neuen beginnen will. Zur Erwärmung des Erdölgefässes dient das durch eine elastische Klammer drehbar und auf- und abschiebbar an dem Fuss M angebrachte Erdöllämpchen L. Bei Ausführung eines Versuches stellt man den Schieber c auf das Zündloch, gi[illegible] Wasser in das Gefäss

Fig. 255.

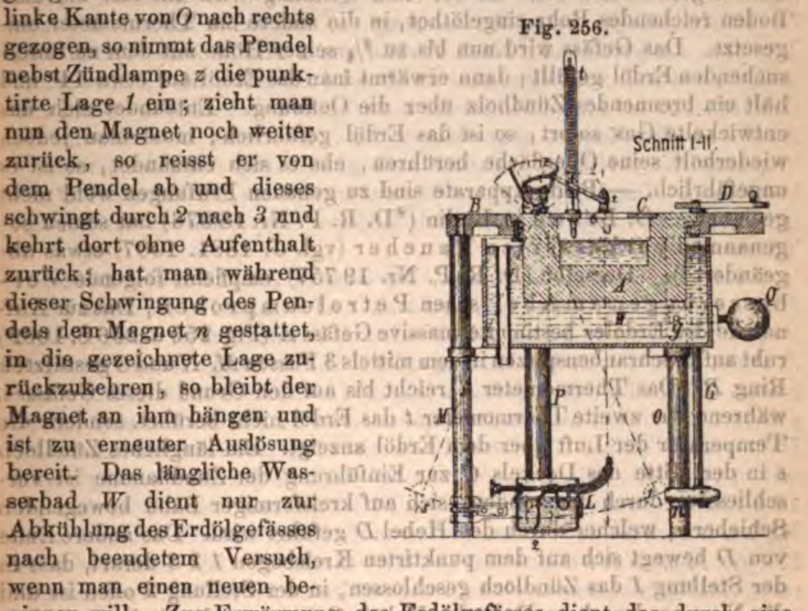


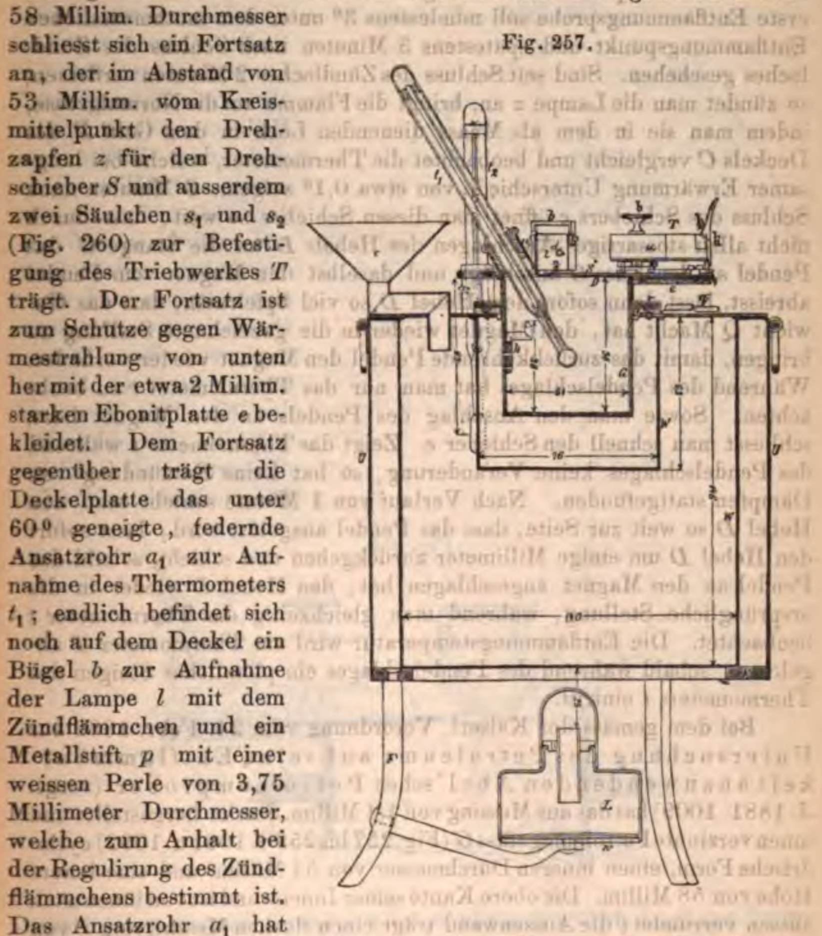
Fig. 256.

W und wartet, bis die Thermometer 15° anzeigen. Dann entfernt ma das Wasserbad, legt das Pendel an den Magnet, öffnet den Schieber giesst eine abgemessene Menge des zu untersuchenden, auf 15° gebrachte Erdöles in das Gefäss *A* und schliesst den Schieber *c* wieder. Nun zünd man die Heizlampe *L* an und bringt sie mitten unter das Gefäss *A*. Di erste Entflammungsprobe soll mindestens 3° unter dem muthmaassliche Entflammungspunkt und spätestens 3 Minuten nach Schluss des Zün loches geschehen. Sind seit Schluss des Zündloches 2 Minuten verflosse so zündet man die Lampe *z* an, bringt die Flamme auf die Normalgröss indem man sie in dem als Maass dienenden Loch in dem Griff *F* de Deckels *C* vergleicht und beobachtet die Thermometer, welche bei lang samer Erwärmung Unterschiede von etwa 0,1° zeigen. 3 Minuten nac Schluss des Schiebers *c* öffnet man diesen Schieber so weit, dass durc nicht allzu stossartiges Anschlagen des Hebels *D* an die Stange *G* da Pendel an den Fuss *O* anschlägt und daselbst den Magnet vom Pend abreisst, lässt dann sofort dem Hebel *D* so viel Spielraum, dass das Ge wicht *Q* Macht hat, den Magnet wieder in die gezeichnete Stellung z bringen, damit das zurückkehrende Pendel den Magnet wieder vorfinde Während des Pendelschlages hat man nur das Thermometer *t* zu beob achten. Sowie man den Anschlag des Pendels an den Magnet hör schliesst man schnell den Schieber *c*. Zeigt das Thermometer *t* währen des Pendelschlages keine Veränderung, so hat keine Entzündung vo Dämpfen stattgefunden. Nach Verlauf von 1 Minute schiebt man de Hebel *D* so weit zur Seite, dass das Pendel ausgelöst wird, lässt sofor den Hebel *D* um einige Millimeter zurückgehen und schiebt, sobald da Pendel an den Magnet angeschlagen hat, den Hebel *D* wieder in di ursprüngliche Stellung, während man gleichzeitig das Thermometer beobachtet. Die Entflammungstemperatur wird am Thermometer *T* ab gelesen, sobald während des Pendelschlages ein plötzliches Steigen de Thermometers *t* eintritt.

Bei dem gemäss der Kaiserl. Verordnung vom 24. Febr. 1882 zu Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbar keit anzuwendenden Abel'schen Petroleumprober (vergl J. 1881. 1009) hat das aus Messing von 1,4 Millim. Stärke hergestellte un innen verzinnte Petroleumgefäss *G* (Fig. 257 bis 259 S. 1091 u. 1092) cylin drische Form, einen inneren Durchmesser von 51 Millim. und eine inner Höhe von 58 Millim. Die obere Kante seiner Innenwand ist von innen nac aussen verrundet; die Aussenwand trägt einen flachen Messingring *r* vo 12,5 Millim. Breite und 2,5 Millim. Dicke, dessen obere Fläche um 1 Millim. unterhalb des oberen Gefässrandes liegt, und auf welchem zwe Knöpfe *K* zum Aufheben des Gefässes *G* sitzen. Ein nach aufwärt rechtwinklig gebogener, oben in eine schlanke, 38 Millim. vom Gefäss boden abstehende Spitze endigender Haken *h* ist mit seinem untere Schenkel durch Nietung und Löthung an der Innenwand des Gefässes *G* befestigt und dient als Füllungsmarke. — Auf den entsprechend abge drehten oberen Rand des Gefässes *G* ist der Gefässdeckel *D* dicht auf

gepasst; er wird durch eine 1,5 bis 2 Millim. starke Messingplatte und einen über den Gefässrand übergreifenden cylindrischen Ansatz von nahe 10 Millim. Höhe gebildet. Innerhalb dieses Ansatzes ist die Deckelplatte auf eine Stärke von 0,75 Millim. ausgedreht. Die Platte hat die aus Fig. 264 ersichtliche Gestalt. An eine kreisförmige Scheibe von 58 Millim. Durchmesser schliesst sich ein Fortsatz an, der im Abstand von 53 Millim. vom Kreismittelpunkt den Drehzapfen z für den Drehschieber S und ausserdem zwei Säulchen s_1 und s_2 (Fig. 260) zur Befestigung des Triebwerkes T trägt. Der Fortsatz ist zum Schutze gegen Wärmestrahlung von unten her mit der etwa 2 Millim. starken Ebonitplatte e bekleidet. Dem Fortsatz gegenüber trägt die Deckelplatte das unter 60° geneigte, federnde Ansatzrohr a_1 zur Aufnahme des Thermometers t_1; endlich befindet sich noch auf dem Deckel ein Bügel b zur Aufnahme der Lampe l mit dem Zündflämmchen und ein Metallstift p mit einer weissen Perle von 3,75 Millimeter Durchmesser, welche zum Anhalt bei der Regulirung des Zündflämmchens bestimmt ist. Das Ansatzrohr a_1 hat einen inneren Durchmesser von etwa 13 Millim., eine mittlere Länge von 15 Millim. und ist in der aus Fig. 259 ersichtlichen Weise schräg abgeschnitten. Die Lampe l ist in den Bügel b mit zwei Zapfen so eingehängt, dass man sie um die durch diese Zapfen gebildete Achse drehen kann. Die Dochttülle d der Lampe l hat eine 1,6 Millim. weite Mündung; sie steht senkrecht zur Drehachse und ist auf die Wand des Lampenkastens etwas seitwärts der Mitte aufgesetzt. Zur bequemen Regulirung des Dochtes ist sie nahe dem Lampenkasten oben mit einem

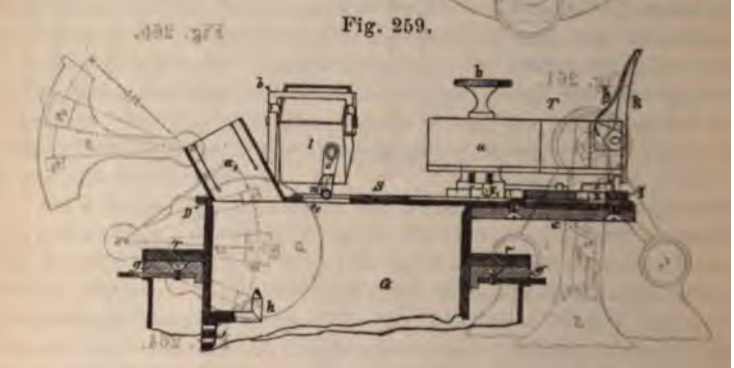
Fig. 257.



länglichen Ausschnitt versehen. In die Platte des Deckels D (Fig. sind drei viereckige Oeffnungen o_1, o_2 und o_3 eingeschnitten, deren Mi linien in einem um den Drehungsmittelpunkt z des Schiebers S gezog Kreise von 55,5 Millim. Radius liegen; die mittlere Oeffnung o_2 von zwei concentris Kreisbögen und Radien begrenzt, Länge beträgt, auf Mittellinie gemessen, Millimeter, ihre Br nach dem Radius messen, 10 Millim. der Seitenöffnungen und o_3 wird von zwei centrischen Kreisbö einem Radius und e Parallele zu letzt begrenzt; ihre Di sionen betragen, l der Kreislinie geme 5 Millim., längs dem dius gemessen 7,5 Mi Der Drehschieber S (

Fig. 258.

Fig. 259.



265) hat zwei den Oeffnungen o_1 und o_2 genau entsprechende Du brechungen und ist so gestaltet, dass seine durch Anschläge geb begrenzte Drehung die Aufdeckung (Fig. 260) und Zudeckung Löcher o_1, o_2 und o_3 bewirkt, und zwar öffnet sich bei entspreche Drehung von S zuerst das Loch o_2; erst wenn dieses bis zu seiner Länge frei geworden, beginnt auch die Aufdeckung der Sei löcher o_1 und o_3. Bei der Bewegung des Schiebers S wird gleich die Lampe l durch eine auf S fest aufgesetzte Nase n von e 4 Millim. Höhe gefasst und soweit geneigt, dass, nach vollständiger

deckung der Löcher o_1, o_2 und o_3, das Zündungsflämmchen durch o_2 hindurch bis unter die Oberfläche des Deckels D gesenkt ist. Hierbei kommt der tiefstliegende Punkt der Innenkante der Mündung der Tülle d genau in die obere Fläche der Deckelplatte D und etwa um 3 Millim. von der mit der Drehungsachse der Lampe l parallel liegenden Kante von o_2 entfernt zu liegen. Gibt man dem Drehschieber seine Anfangs-

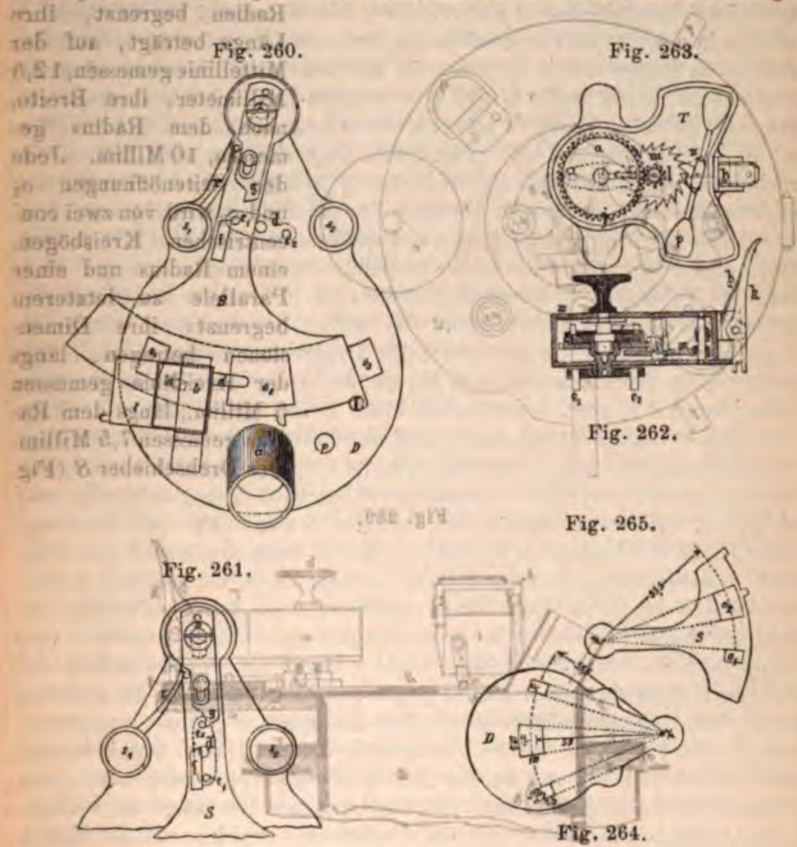


Fig. 260. Fig. 263. Fig. 262. Fig. 265. Fig. 261. Fig. 264.

stellung, so ist auch die Lampe l in ihre ursprüngliche Lage zurückgekehrt, und diese Ruhelage wird gegen eine Drehung nach der anderen Seite durch ein in den Boden von l eingesetztes Stiftchen v, welches sich gegen den Rand von D anlegt, gesichert.

Das Triebwerk T ist dazu bestimmt, selbstthätig eine langsame und gleichmässige Bewegung des Drehschiebers S zu bewirken und derartig zu reguliren, dass die nach und nach erfolgende Aufdeckung der Löcher o_1, o_2, o_3 gerade in 2 vollen Zeit-Sekunden beendet ist und dass, nachdem dies geschehen, der Schieber S schnell wieder in seine Anfangslage

zurückgeführt wird. Es können für diesen Z
dener Construktion Verwendung finden, vora
keit und die Dauerhaftigkeit ihrer Leistun
probungen genügend erwiesen wird. Jedes
Triebwerk ist in ein besonderes Metallkäst
auf den Deckel D aufgeschraubt wird. —
werk ist folgendermaassen eingerichtet: Die
wird, wie aus Fig. 260 zu ersehen ist, durch
drehbaren Doppelarm 𝔡 bewirkt, in welch
gegenüberstehende Stifte $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_2$ von unte
lange der Schieber S sich in seiner Ruhestell
o_1, o_2, o_3 verschlossen hält (Fig. 261), leg
rechts her gegen die auf dem Schieber S b
andere von links her gegen die Nase der A
die Achse des Doppelarms 𝔡 ist das Federh
fest aufgesetzt und in dieses eine gespannte
man das Triebwerk in Bewegung setzen, so
mittels des Knopfes 𝔟 auf, wobei die Grös
Anschlag („Stellung") 𝔠 auf eine halbe Um
aufgezogene Spiralfeder vermag jedoch den
Bewegung zu setzen, wenn durch einen D
federnden Ansatz 𝔥 versehenen Auslösungsh
𝔤 zurückgezogen wird. Geschieht das letzt
arm sich zu drehen, bewegt, indem er den
andrückt, die letztere sammt dem Schieber
diese Weise die Löcher o_1, o_2 und o_3. Hat
260) erreicht, so gleitet der Stift $\mathfrak{e}_1$ an der
und sofort schnellt der Schieber S mittels ei
festigten Lamellenfeder 𝔯 in seine Schliess
Doppelarm 𝔡 setzt seine Drehung noch so la
die, nach Aufhören des Druckes gegen den
in ihre Ruhelage zurückgeschobene Arretirun
nach Vollendung einer halben Umdrehung e
dann zu der Leiste 𝔣 und zu der Arretirung
gleichartige Stellung (Fig. 261) ein, wie vor
holtes Aufziehen der Feder und ein wiederho
𝔨 wird deshalb aufs Neue die Drehung des
Oeffnung des Schiebers zur Folge haben. U
𝔡 zu einer langsamen und gleichmässigen zu
263) in das Federhausrad 𝔧 ein Trieb 𝔩 ein,
rad 𝔪 aufsitzt; die Bewegung des letzteren
mung 𝔫 mit Balancier 𝔭 regulirt.

Der Wasserbehälter W ist aus zwei M
0,6 Millim. Wandstärke und aus einem eben
usammengesetzt; der Boden sowie der äu
lcher 140 Millim. inneren Durchmesser un

hat, werden aus Kupfer oder Messing, der innere der beiden Cylinder, welcher 76 Millim. inneren Durchmesser und 63 Millim. innere Höhe hat, wird aus Kupfer hergestellt. Beide Cylinder sind an eine ringförmige Deckplatte aus Kupfer oder Messing von 0,9 Millim. Stärke so angelöthet, dass die Platte den Raum zwischen beiden Cylindern, den eigentlichen Wasserbehälter, abschliesst, während der Raum des inneren Cylinders offen bleibt. Die Deckplatte ragt nach aussen und nach innen ungefähr um je 10 Millim. über die Wände des Behälters *W* hinaus. Der offene Raum des inneren Cylinders ist zur Aufnahme des Petroleumgefässes bestimmt. Zwischen der äusseren Wand des letzteren Gefässes und der inneren Wand des Behälters bleibt dabei ein Zwischenraum von etwa 11 Millim. Auf dem inneren Rande der Deckplatte von *W* ist zur Verminderung der Wärmeleitung mit sechs kleinen Schrauben ein 2,5 Millim. starker und 12,5 Millim. breiter Ebonitring *g* befestigt, der mit einem in die Oeffnung der Deckplatte hineinragenden Ansatz versehen ist. Zur Verhütung jeder metallischen Verbindung zwischen dem Petroleumgefäss *G* und dem Wasserbehälter *W* sind auch die Köpfe der sechs Schrauben unter die obere Ebonitfläche versenkt. Auf die Deckplatte des Behälters *W* ist ferner ein federndes Ansatzrohr a_2 von 15 Millim. Länge, zur Aufnahme des Thermometers t_2 (vgl. Fig. 257), rechtwinklig aufgesetzt; dieses Rohr hat denselben Durchmesser wie das auf dem Gefässdeckel *D* befindliche Ansatzrohr a_1. Ausserdem trägt noch die Deckplatte einen zum Eingiessen des Wassers in den Behälter *W* dienenden Trichter *c* (dessen Rohr höchstens bis 20 Millim. unter die Deckplatte reichen darf), ein auf diese Platte stumpf aufgelöthetes, winkelförmiges Abflussrohr *y* für das überschüssige Wasser und zwei als Handhaben dienende Ringe *q*. — Auf den Tragring des eisernen Dreifusses *F*, auf welchen der Wasserbehälter *W* aufgesetzt wird, ist zugleich der aus Kupfer oder Messing hergestellte, 0,5 Millim. starke cylindrische Umhüllungsmantel *U* von etwa 165 Millim. Durchmesser aufgepasst und von aussen angeschraubt. Der Mantel *U* ist oben zu einem etwa 10 Millim. breiten etwas federnden Rande nach innen eingebogen, und auf diesen legt sich der vorspringende Rand der Deckplatte des Behälters *W* auf. Der eine Fuss von *F* trägt vermittels eines Armes eine kreisrunde Platte *w*, auf welche die dem Prober beigegebene Spirituslampe *L* mittels eines übergreifenden Randes centrisch aufgesetzt werden kann.

Das in das Gefäss *G* einzusenkende Thermometer t_1, welches zur Bestimmung der Entflammungstemperatur dient, ist ein oben zugeschmolzenes Einschlussthermometer mit kugelförmigem Quecksilbergefäss; an die gläserne Umschlussröhre derselben ist ein ringförmiger Glaswulst angeschmolzen; bis zu diesem wird das Thermometer in eine Messinghülse eingesetzt und darin festgekittet. Die Messinghülse passt in das auf dem Deckel *D* befindliche Ansatzrohr a_1, in welches sie sich bis zu ihrem vorspringenden Rande einschieben lässt. Die Dicke dieses letzteren vorspringenden Randes und der Abstand des Glaswulstes von der Quecksilberkugel sind so gegen einander abzupassen, dass das Ende des An-

satzrohres a_1 vom Mittelpunkt der Kugel des eingesetzten Thermometer 53 Millim. entfernt ist. Die Skale ist in halbe Grade des hundertthei ligen Thermometers eingetheilt; die Theilung reicht von + 10 bis min destens + 35°; das Intervall von einem Grad hat eine Länge von wenig stens 2 Millim.; der unterste Theilstrich muss wenigstens 10 Millim oberhalb der Oberkante des Glaswulstes liegen. Das in den Wasser behälter W einzusenkende Thermometer t_2, welches zur Regulirung de Temperatur des Wasserbades dient, ist ein ebenfalls mit angeschmolzenen Glaswulst versehenes Einschlussthermometer von ähnlicher Beschaffen heit, wie das Thermometer t_1, nur hat sein Quecksilbergefäss eine cylin drische Form; die Dicke des vorspringenden Randes der aufgekittete Hülse und der Abstand des Glaswulstes vom Gefäss sind hier so gege einander abzupassen, dass der obere Rand des Ansatzrohres a_2 von de Mitte des Quecksilbergefässes etwa 65 Millim. absteht. Die Scale is in ganze Grade des hunderttheiligen Thermometers eingetheilt, die The lung reicht von + 50 bis + 60°, bei 55° ist der Theilstrich roth ein gelassen; der unterste Theilstrich muss wenigstens 10 Millim. oberhal der oberen Fläche des Glaswulstes liegen. Das Kapillarrohr soll obe eine Erweiterung haben [1]).

Die zu diesem Apparat gegebene Anweisung für die Ausführun der Untersuchung lautet:

I. Vorbereitungen. 1. (Wahl des Arbeitsraumes.) Für die Unte suchung des Petroleums ist ein möglichst zugfreier Platz in einem Arbeitsram von der mittleren Temperatur bewohnter Zimmer zu wählen.

2. (Behandlung des Petroleums vor Beginn der Untersuchung.) Das Pe troleum ist vor der Untersuchung in einem geschlossenen Behälter innerhal des Arbeitsraumes genügend lange aufzubewahren, so dass es nahezu die Tem peratur des letzteren angenommen hat.

3. (Ablesung des Barometerstandes und Festsetzung des Wärmegrade bei welchem das Proben zu beginnen hat.) Vor Beginn der Untersuchung wir der Stand eines geeigneten, im Arbeitsraume befindlichen Barometers in ganze Millimetern abgelesen und auf Grund desselben aus nachfolgender Tafel de jenige Wärmegrad des Petroleums (s. No. 12) ermittelt, bei welchem das Probe durch das erste Oeffnen des Schiebers zu beginnen hat.

Bei einem Barometerstande			erfolgt der Beginn des Proben	
von	685	bis einschliesslich	695 mm.	bei + 14,0°
von mehr als	695	„ „	705 „	„ 14,5
„ „ „	705	„ „	715 „	„ 15,0
„ „ „	715	„ „	725 „	„ 15,5
„ „ „	725	„ „	735 „	„ 16,0
„ „ „	735	„ „	745 „	„ 16,0
„ „ „	745	„ „	755 „	„ 16,5
„ „ „	755	„ „	765 „	„ 17,0
„ „ „	765	„ „	775 „	„ 17,0
„ „ „	775	„ „	785 „	„ 17,5

4. (Ermittelung des maassgebenden Entflammungspunktes.) Weicht d gemäss No. 3 gefundene Barometerstand von dem in § 1 der Verordnung vo 24. Februar 1882 bezeichneten Normal-Barometerstande (760 Millim.) um meh

---

1) Pensky in Berlin, Wilhelmstr. 122, liefert den Apparat für 60 Mark

als $2^1/_2$ Millim. nach oben oder unten ab, so ist noch derjenige Wärmegrad zu ermitteln, welcher gemäss § 2 Absatz 2 daselbst bei dem jeweiligen Barometerstande dem Normal-Entflammungspunkte (21° bei 760 Millim.) entspricht und maassgebend ist. Zu diesem Zwecke sucht man in der obersten Zeile der Umrechnungstabelle (Seite 1100) die der Höhe des beobachteten Barometerstandes am nächsten kommende Zahl auf und geht in der mit dieser Zahl überschriebenen Spalte bis zu der durch einen leeren Raum oberhalb und unterhalb hervorgehobenen Zeile hinab. Die Zahl, auf welche man in dieser Zeile trifft, bezeichnet den maassgebenden Wärmegrad, unter welchem das Petroleum entflammbare Dämpfe nicht abgeben darf, wenn es nicht den Beschränkungen in § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterliegen soll. (Beispiele: zeigt das Barometer einen Stand von 742 Millim., so liegt der maassgebende Wärmegrad bei 20,3°, zeigt es jedoch 744 Millim., so liegt derselbe bei 20,5°.)

5. (Aufstellung des Probers.) Nach Ausführung der in No. 3 und 4 vorgeschriebenen Ermittelungen wird der Prober, zunächst ohne das Petroleumgefäss, so aufgestellt, dass die rothe Marke des in den Wasserbehälter eingehängten Thermometers sich nahzu in gleicher Höhe mit den Augen des Untersuchenden befindet.

6. (Füllung des Wasserbehälters und Vorwärmung des Bades.) Hierauf wird der Wasserbehälter durch den Trichter mit Wasser von + 50° bis + 52° soweit gefüllt, dass dasselbe anfängt durch das Abflussrohr abzulaufen.

Ist Wasser von der erforderlichen Wärme anderweitig nicht zu beschaffen, so kann man den Wasserbehälter des Probers selbst, unter Anwendung der beigegebenen Spirituslampe oder eines Gasbrenners oder dergl., dazu benutzen, das Wasser vorzuwärmen. Bei dieser Art der Vorwärmung ist aber jedenfalls eine Ueberhitzung des Tragringes an dem Dreifusse zu vermeiden.

7. (Füllung der Zündungslampe.) Die mit einem rund geflochtenen Dochte versehene Zündungslampe wird mit loser Watte angefüllt und so lange Petroleum auf die Watte gegossen, bis diese und der Docht sich gehörig vollgesogen haben. Hierauf wird der nicht angesogene Ueberschuss an Petroleum durch Auftupfen mit einem Tuch entfernt, die Watte aber in der Lampe belassen. Die Mündung der Docht-Tülle ist zugleich von etwa anhaftendem Russe zu befreien.

8. (Reinigung des Petroleumgefässes und seines Deckels, sowie des zugehörigen Thermometers; Behandlung des Petroleums unmittelbar vor der Einfüllung.) Das Petroleumgefäss und sein Deckel nebst zugehörigem Thermometer werden nunmehr, jedes für sich, gut gereinigt und erforderlichen Falles mit Fliesspapier getrocknet.

Der Schluss der Vorbereitungen besteht darin, dass das Petroleum, falls seine Temperatur (s. No. 2) nicht mindestens 2 Grad unter dem gemäss No. 3 ermittelten Wärmegrade liegt, bis zu 2 Grad unter letzterem abgekühlt wird. Das Gefäss ist auf dieselbe Temperatur zu bringen, wie das Petroleum, und, falls es zu diesem Zwecke in Wasser getaucht wurde, aufs neue sorgfältig zu trocknen.

II. Das Proben. 9. (Erwärmung des Wasserbades auf + 54,5 bis 55°.) Nach Beendigung aller Vorbereitungen und nach genügender Vorwärmung des Wasserbades wird dieses mit Hülfe der Spirituslampe auf den durch eine rothe Marke an dem Thermometer des Wasserbehälters hervorgehobenen Wärmegrad von + 54,5 bis 55° gebracht.

10. (Befüllung des Petroleumgefässes und Aufsetzung des Deckels.) Inzwischen wird das Petroleum mit Hülfe der Glaspipette behutsam in das Gefäss soweit eingefüllt, dass die äusserste Spitze der Füllungsmarke sich eben noch über den Flüssigkeitsspiegel erhebt. Eine Benetzung der oberhalb der Marke liegenden Seitenwandungen des Gefässes ist unter allen Umständen zu vermeiden; sollte sie trotz aller Vorsicht erfolgt sein, so ist das Gefäss sofort zu entleeren, sorgfältig auszutrocknen und mit frischem Petroleum zu befüllen. Etwaige an der Oberfläche des Petroleums sich zeigende Blasen werden mittelst der frischen Kohlenspitze eines eben ausgebrannten Streichhölzchens vorsichtig

entfernt. Unmittelbar nach der Einfüllung wi
gesetzt.

11. (Einhängung des Petroleumgefässes.)
wird hierauf mit Vorsicht und ohne das Petrole
behälter eingehängt, nachdem constatirt ist, da
bades + 55° beträgt. Die Spirituslampe wird
gelöscht. Hatte die Wärme des Wasserbades 5
sie durch Nachgiessen kleiner Mengen kalter
Wasserbehälters bis auf 55° zu erniedrigen.

12. (Entzündung des Zündflämmchens u
Nähert sich die Temperatur des Petroleums in de
No. 3 ermittelten Wärmegrad, so brennt man das
dasselbe dahin, dass es seiner Grösse nach der a
weissen Perle ungefähr gleichkommt. Ferner zie
man den Knopf desselben in der Richtung des d
Anschlag dreht.

13. (Das eigentliche Proben.) Sobald das
des Probens vorgeschriebenen Wärmegrad erre
Hand gegen den Auslösungshebel des Triebwe
seine langsame und gleichmässige Bewegung
Secunden beendet. Während dieser Zeit beobac
rende Luftbewegung, namentlich auch das Athme
das Verhalten des der Oberfläche des Petroleums
Nachdem das Triebwerk zur Ruhe gekommen,
gezogen, und man wiederholt die Auslösung des
versuch, sobald das Thermometer im Petroleun
weiter gestiegen ist. Dies wird von halbem zu h
bis eine Entflammung erfolgt. Das Zündflämme
Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art
grössern, doch bezeichnet erst das blitzartige A
Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche
Ende des Versuchs und zwar auch dann, wenn
Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflä
jenige Wärmegrad, bei welchem die Zündvorric
mit deutlicher Entflammungswirkung in Bewegu
den Entflammungspunkt des untersuchten Petrol

III. Wiederholungen des Probens un

14. (Wiederholung des Probens.) Nach der B
ist die Prüfung in der vorgeschriebenen Weise
selben Petroleums zu wiederholen. Zuvor läss
deckel abkühlen, während dessen man das Petr
Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu
das Gefäss einzusenkende Thermometer und d
Neubeschickung des Petroleumgefässes sorgfältig
insbesondere sind auch alle etwa den Deckel- od
anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen. Vo
in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mit
auf 55° erwärmt.

15. (Anzahl der erforderlichen Wiederholu
Prüfung einen Entflammungspunkt, welcher um
Grad von dem zuerst gefundenen abweicht, so n
beiden Zahlen als den scheinbaren Entflammungs
Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Ba
eintritt. Beträgt die Abweichung des zweiten Erg
Grad oder mehr, so ist eine nochmalige Wiederho
Wenn alsdann zwischen den drei Ergebnissen s
1,5 Grad nicht vorfinden, so ist der Durchschnittsw

als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten. Sollten ausnahmsweise sich stärkere Abweichungen zeigen, so ist, sofern es sich nicht um sehr leichtes, beim ersten Oeffnen des Schiebers entflammtes und deshalb unzweifelhaft zu verwerfendes Petroleum handelt, die ganze Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit zu wiederholen. Vorher ist jedoch der Prober und die Art seiner Anwendung einer gründlichen Revision zu unterziehen. Dieselbe hat sich wesentlich auf die Richtigkeit der Aufsetzung des Gefässdeckels, der Einsenkung des Thermometers in das Gefäss und der Einhängung der Zündungslampe, sowie auf die hinreichende Ausführung der Reinigung aller einzelnen Apparattheile zu erstrecken.

16. (Schluss.) Ist der gemäss No. 15 gefundene, dem Mittelwerthe der wiederholten Untersuchungen entsprechende Entflammungspunkt niedriger als der gemäss No. 4 ermittelte maassgebende Entflammungspunkt, so ist das untersuchte Petroleum den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterworfen. Will man noch denjenigen Entflammungspunkt ermitteln, welcher bei Zugrundelegung des normalen Barometerstandes (760 Millim.) an die Stelle des unter dem jeweiligen Barometerstande gefundenen Entflammungspunktes treten würde, so sucht man zunächst in der, dem letzteren Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechnungstabelle (s. No. 4) diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkte am nächsten kommt. Hierbei werden Bruchtheile von einem halben Zehntel oder mehr für ein volles Zehntel gerechnet, geringere Bruchtheile aber unberücksichtigt gelassen. In der Zeile, in welcher die hiernach berechnete Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist (der Spalte der fettgedruckten Zahlen). Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten, auf den Normal-Barometerstand umgerechneten Entflammungspunkt an.

Beispiel. Der Barometerstand betrage 727 Millimeter. Da eine besondere Spalte für 727 Millim. in der Tabelle nicht vorhanden ist, so ist die mit 725 Millim. überschriebene entsprechende Spalte maassgebend. Das erste Proben habe ergeben 19,0°, das zweite 20,5°, das hiernach erforderte dritte 19,5°. Der Durchschnittswerth beträgt somit 19,67°. Derselbe wird abgerundet auf 19,7°. In der mit 725 überschriebenen Spalte findet man als der Zahl 19,7 am nächsten kommend die Zahl 19,8. In der Zeile, in welcher diese Zahl steht, findet man jetzt in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl 21,0. Die letztere ist somit der auf den Normal-Barometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

Bei Feststellung dieses Entflammungspunktes von 21° ist man auf Grund der Versuche, welche im Kaiserlichen Gesundheitsamt [1]) und von R. Weber (vgl. J. 1881. 1011) ausgeführt wurden, von der Annahme ausgegangen, dass der Punkt der Bildung gefahrbringender Dämpfe in der Lampe erst 10° über der Temperatur liegt, bei welcher sich mittels des Abel'schen Apparates entflammbare Dämpfe nachweisen lassen, so dass bei dem Entflammungspunkt von 21° in den Lampen erst eine Erwärmung des Oeles auf 31° gefahrbringend würde. Dieser Unterschied von 10° zwischen Entflammungs- und Gefahrpunkt ist aber nach C. Engler [2]) entschieden zu hoch gegriffen. Die Weber'sche Versuchsreihe erscheint ihm nicht geeignet als Grundlage für die Feststellung des gesetzlichen Entflammungsminimums zu dienen, da sie in 350 Kubik-

1) Entwurf einer kaiserlichen Verordnung über Verkauf von Petroleum. (Anhang S. 15.)

2) Chem. Industrie 1882 S. 106.

Barometerstand in Millimetern.																				
685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
Entflammungspunkte nach Graden des hunderttheiligen Thermometers.																				
16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9
16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4
17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9
17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	20,5	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4
18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9
18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4
19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	22,0	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4
20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	23,0	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	24,0	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9
21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9

Berlin, den 12. April 1882. Der Reichskanzler. Im Auftrage: Bosse.

centim. fassenden Gefässen mit nur 20 Kubikcentim. Oel angestellt sind, somit wenig den thatsächlichen Verhältnissen in der Lampe entsprechen. Es war vorauszusehen, dass in einem gegebenen Gefässe die Schnelligkeit und Leichtigkeit der Bildung explosiver Dämpfe von der Oelmenge abhängig sind. Engler fand dem entsprechend bei der Prüfung von 6 verschiedenen Oelen mittels des Abel'schen Apparates unter Anwendung der normalen Füllung von etwa 75 Kubikcentim. und bei nur 30 Kubikcentim. Erdöl Unterschiede in der Entflammungstemperatur von 2,5 bis 11,5°. Es ist ferner zu berücksichtigen, dass bei zwei verschiedenen Oelsorten von gleichem Entflammungspunkt die Temperaturgrade der Bildung gefahrbringender Dämpfe nicht gleich hoch über dem Abel'schen Entflammungspunkt liegen, weil nicht bloss die Menge, sondern auch die Beschaffenheit der flüchtigen Verbindungen den Explosionspunkt eines Oeles beeinflusst. Die Gefahr einer Explosion in der Lampe beginnt schon, wenn die Oeltemperatur 7 bis 8° über den Abel-Test gestiegen ist; ein Oel von 21° Abel-Test wird also bei 28 bis 29° gefahrbringend. Da sich die Temperatur des Oeles in der Lampe um 2 bis 5° über die Temperatur der umgebenden Luft erwärmt, da nach den Untersuchungen Weber's ausserdem auch noch eine besondere Dampfbildung am Dochte stattfindet, so beginnt also mit einem solchen Oel schon bei 24 bis 27°, im Mittel bei 25,5° Lufttemperatur die Explosionsgefahr. Dies ist jedoch eine Luftwärme, die in Deutschland zur Sommerszeit durchweg sehr häufig überschritten wird; auch stark geheizte Zimmer zeigen oftmals diese Temperatur besonders an der Decke, an welcher ja nicht selten Erdöllampen aufgehängt sind. Wollte man das Publikum auch der wärmeren Hälfte Deutschlands sicher stellen, so müsste unter Zugrundelegung einer Maximaltemperatur von 32° und unter der Voraussetzung gut construirter Lampen, in welchen sich das Oel nur um 3° über die umgebende Luft erwärmt, sowie bei einer Differenz von 8° zwischen Gefahrpunkt und Abel-Test ein Entflammungsminimum von 27° festgesetzt werden. In England fordert man 73° F. oder 22,8° C. nach dem Abel'schen Apparat, in Frankreich 35° nach Granier, dessen Apparat etwa 6,5 bis 8,5° höhere Zahlen gibt, sonach etwa 26,5 bis 28,5° nach Abel, und in Zürich 34° mit einem elektrischen Apparat, entsprechend 25 bis 27° nach Abel. Alle übrigen Staaten verlangen, soweit darin gesetzliche Regelungen überhaupt vorhanden sind, höhere Entflammungsminima. Noch in keinem Lande hat man es gewagt, den gesetzlichen Entflammungspunkt so niedrig zu stellen, wie es in der Kaiserlichen Verordnung für das Deutsche Reich geschieht und so wird die Folge der neuen Verordnung sein, dass nicht bloss das Publikum trotz einer sehr eingreifenden, lästigen und kostspieligen Maassregel des nöthigen Schutzes entbehrt, sondern auch das andern Orts als zu feuergefährlich abgewiesene Oele in Deutschland abgesetzt werden. (Vergl. J. 1881. 1008.)

Wenn nun aber Engler in Rücksicht auf die Vertheuerung des Erdöles, welche eine Erhöhung des Entflammungspunktes auf 27° zur

Folge haben würde, schliesslich nur 23° fordert, so ist dagegen zu be merken, dass, wenn auch bei den meisten Lampen nur eine Temperatur zunahme von 3 bis 5° stattfindet, dies doch keineswegs überall der Fal ist. Bei einer Anzahl Versuche, welche F. Fischer[1]) mit guten Erdöl lampen machte, die zum Zweck photometrischer Messungen auf cylindrisch Glasbehälter geschraubt waren, wie sie z. B. für Küchenlampen gebrauch werden, stieg die Temperatur des Oeles innerhalb 3 Stunden bei 21 Zimmertemperatur bei Brennern mit 24 Millim. Dochtweite, welche 92, bis 102 Grm. Erdöl gebrauchten, von 21 auf 30,4 und 30,6°, bei 17 Millim Dochtweite und 73 bis 85 Grm. Oelverbrauch auf 31 und 31,2°, be kleineren Rundbrennern auf 28 und 29,1°. Bei den in Küchen, au Vorplätzen u. dgl. verwendeten Flachbrennern ist die Temperatursteige rung, wie Hörler (J. 1879. 1179) fand, noch grösser. Es würde sich daher empfehlen, auch für Deutschland einen Entflammungspunkt vo 27° zu fordern.

Ueber die Bestimmung des Entflammungspunktes vo Erdöl mit verschiedenen Apparaten macht A. H. Elliott[2]) beachtens werthe Mittheilungen.

Leuchtgas.

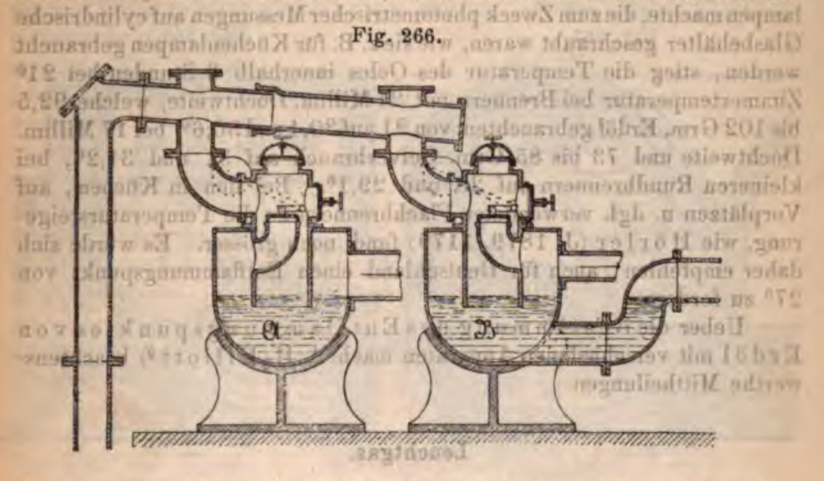
A. Hegener in Köln (*D. R. P. Nr. 16 773) macht den Vor schlag, bei Gasretortenöfen die Vorlage statt bisher über den Ofe hinter denselben anzubringen, und zwar unterhalb der untersten Retort — Derselbe (*D. R. P. Nr. 14 889) erinnert daran, dass sowohl i Anfange, als auch besonders gegen Ende der Destillation das gewonnen Gas so wenig leuchtet, dass es als Leuchtgas fast gar keinen Werth hat wohl aber einen hohen Werth als Heizgas; es scheint insbesondere auch dass das Auftreten des Schwefelkohlenstoffs fast ausschliesslich gege das Ende der Destillation fällt. Um nun durch Fraktionirung de Destillation aus demselben Material Leuchtgas und Heizgas getrenn zu produciren und zu verwenden und den Schwefelkohlenstoff aus den Leuchtgase möglichst fern zu halten, erhalten die Retortenöfen zwei ge trennte Vorlagen *A* und *B* (Fig. 266). Die Vorlage *A* nimmt denjenige Theil des Gases auf, welcher als Leuchtgas benutzt werden soll, die Vor lage *B* denjenigen, welcher als Heizgas Verwendung findet. Der Thee kann in gemeinsamen oder getrennten Behältern aufgefangen werden, d auch seine Eigenschaften durchaus verschieden in den verschiedene Destillationsperioden sind. Bei Ladung der Retorte werden beide Ven tile geschlossen. Dadurch, dass man dem einen oder anderen Taucher rohre entweder in Vorlage *A* oder *E* eine grössere Eintauchung gibt, is während dieser Zeit der Weg des Gases vorgeschrieben. Sobald di

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 170.

2) Report on the methods and apparatus for testing inflammable oil (Albany 1882).

Retortendeckel geschlossen, wird das Ventil der Vorlage *B* geöffnet, dann geht alles Gas durch das geöffnete Ventil, so lange als man für nöthig findet, die ersten, Luft, Kohlensäure, Wasserstoff u. dgl. haltenden, wenig leuchtenden Destillate abzusondern, dann öffnet man *A* und schliesst *B*

Fig. 266.



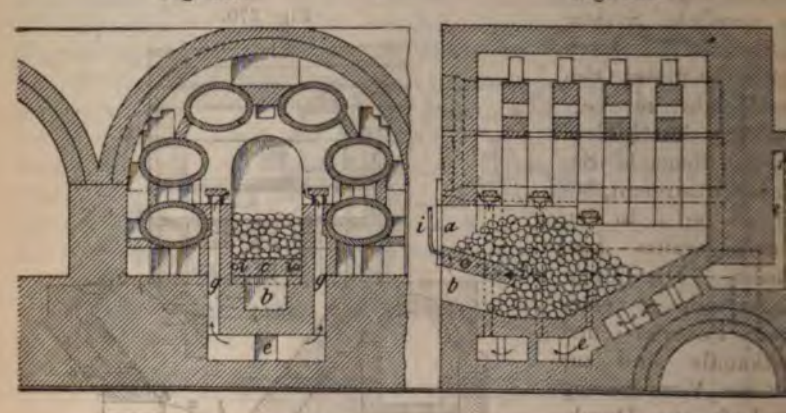
und gewinnt nun lediglich Leuchtgas. Werden gegen Ende der Destillation die Gase wenig leuchtend, so öffnet man *B* und schliesst *A*, so dass nunmehr alle Gase als Heizgase abgehen.

Zur Gewinnung von Leuchtgas und Heizgas aus einer Retorte wird nach L. Cohn in Paris (D. R. P. Nr. 17 626) über die nach der Leuchtgasdarstellung aus Steinkohlen zurückbleibenden Koks bei Dunkelrothglut ein Strom Wasserdampf geleitet, bis etwa 80 Proc. der Koks vergast sind. Nach dieser Erzeugung von Wassergas wird der Rückstand nicht entfernt, sondern die Retorte von neuem mit Steinkohlen beschickt und wieder erst Leuchtgas, dann Wassergas hergestellt. Gestattet die Heizvorrichtung der Retorte nicht, die vom Wasserdampf durchströmten Retorten in dunkler Rothglut zu erhalten, während die Leuchtgasretorten stärker erhitzt werden, so wird bei der Zersetzung auch Kohlensäure entstehen. Zur Entziehung der letzteren wird dies Gasgemisch durch eine zweite mit rothglühenden Koks gefüllte Retorte geleitet, wobei eine Rückbildung von Kohlenoxydgas stattfindet. Die Geruchlosigkeit des erhaltenen Wassergases, die zu Unglücksfällen Veranlassung geben könnte, wird dadurch aufgehoben, dass man das Gas, ehe es in den Gasometer gelangt, durch einen Koksthurm gehen lässt, dessen Inhalt mit Isophenylcyanid befeuchtet ist.

W. Horn in Bremen (D. R. P. Nr. 16 398) empfiehlt für Retortenöfen eine Füllfeuerung mit offenem Herd ohne Rost, so dass sich der Generator unmittelbar im Retortenraum befindet. Die Schlackenöffnung *b* (Fig. 267 u. 268 S. 1104) hat nur bei kleineren Oefen eine Thür, damit man durch Verschliessen derselben nach vorheriger

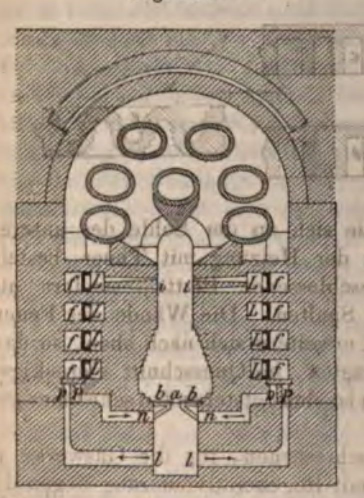
Aufgabe von Koks durch die Oeffnung a den Ofen in fast gleicher Hit
erhalten kann. Direkter Luftzutritt findet nur soweit statt, als er z
Vergasung erforderlich ist. Die in den Kanal e auf der Rückwand d
Ofens eintretende Luft wird unter der Herdsohle an den Wänden d

Fig. 267. Fig. 268.



Kanalerweiterung erhitzt, steigt dann in den Kanälen g nach aufwä
und mündet seitlich oberhalb der Kokslage zwischen 2 Pfeilerwänd
aus. Im Feuerraume ist vor dem Steine c ein Kühlrohr z angebrac
welches mit Wasserröhren i in Verbindung steht.

Fig. 269.



G. A. F. Liegel in Str
sund (D. R. P. Nr. 15 144) legt b
seinen Retortenöfen, dan
sich der Heizer bei der Reinigu
des Feuerungsschlitzes weniger
bücken braucht, diesen nicht me
wagrecht, sondern etwas geneig
Bei leichtflüssigen Schlacke
welche trotz Hinweglassung d
sonst unterhalb des Schlitzes
(Fig. 269 u. 270) befindlichen Ro
feuers zu leicht abfliessen und
die Bildung einer festen Schlacke
kruste auf den Schlitzkanten nic
gestatten würden, stellt man d
Feuerungsschlitz durch Eise
platten oder dicht an einander g
legte Eisenstangen b her. Durc
die stärkere Abkühlung des M
talles gegenüber derjenigen von Steinen wird die Bildung diese
Schlackenkruste erleichtert. Soll der Betrieb zeitweilig unterbroche

werden, der Ofen aber die durch Abkühlung verloren gehende Wärme ersetzt erhalten, so muss eine verminderte Verbrennung stattfinden, zu welchem Zwecke Hilfskanäle *c* angebracht werden. Die aus dem Ofen entweichenden Feuergase ziehen durch Parallelkanäle *f*, deren Länge der des Ofens beinahe gleich ist, hin und her. Neben diesen Feuergaskanälen liegt ein zweites paralleles System Luftkanäle *L*, durch welche die in den Ofen einziehende, zur Verbrennung des Kohlenoxydes dienende Secundärluft streicht, bevor sie bei *i* in den Feuerungsraum ausmündet. Die Trennungswände je eines Paares Feuergas- und Luftkanäle sind zur besseren Vorwärmung der Luft aus Durchheizungssteinen *e* (Fig. 271) hergestellt, welche bei dünner Wandstärke eine grosse Oberfläche haben. Die durch den Feuerungsschlitz in die Koksschicht einziehende Primärluft tritt bei *l* ein, geht durch die Kanäle *P* nach hinten, durch *p* wieder nach vorn und mündet bei *n* unter dem Schlitz aus, nachdem sie sich an der Sohle des unteren Feuerkanales *f* erwärmt hat. Bei der Heizung mit Theer besteht die Herdsohle nicht aus einer geschlossenen Platte, sondern aus einem geneigten Rost mit sehr feinen Spalten. Die Wände des Feuerraumes unmittelbar über diesem Rost erweitern sich nach oben, so dass sie einen von allen 4 Seiten abgeschrägten, im Querschnitt viereckigen Trichter bilden, welcher dazu bestimmt ist, den entstehenden schwammigen Theerkoks aufzunehmen.

Fig. 270.

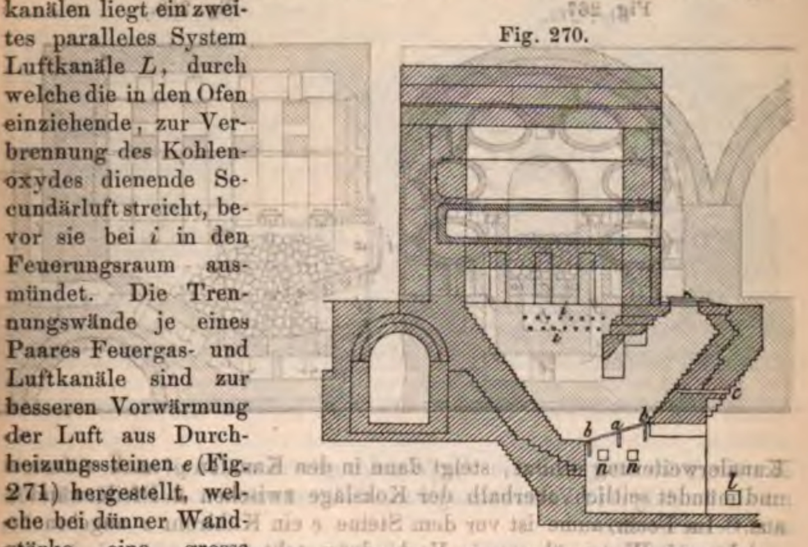
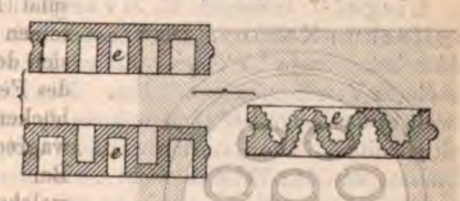


Fig. 271.

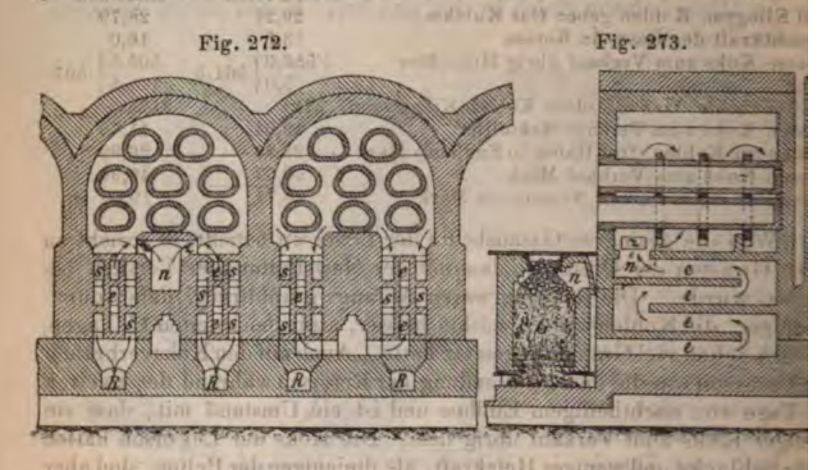


Bei den von W. Foulis[1]) beschriebenen, für die Gaswerke in Glasgow erbauten Retortenöfen mit Regenerativfeuerung liegen die

1) Engineering 35 S. 54.

Generatoren G (Fig. 272 u. 273) vor den Oefen. Die Regeneratorgas treten durch Kanäle n und Oeffnungen z in den Ofen und treffen hi mit der in den Kanälen e vorgewärmten Luft zusammen. Die Feue gase verlassen den Ofen durch die den Luftkanälen e parallel liegende

Fig. 272. Fig. 273.



Kanäle s, übertragen durch die Wandungen einen Theil ihrer Wärm an die aufsteigende Verbrennungsluft und entweichen durch Kanäle zum Schornstein.

Die Münchener Generatoröfen (J. 1880. 878) sind na Schilling und H. Bunte[1]) abermals verbessert und bewähren sic

Liegel[2]) berichtet über vergleichende Versuche m englischen Kohlen. Die Versuche mit New-Pelton- und Leverso kohlen betrugen je 15 Tage. Es wurde während dieser 30 Tage n mit einem Vierer-Ofen gearbeitet. Die Hitze im Ofen-Innern wurd so weit es das Auge beurtheilen konnte, während der 30 Tage glei hoch gehalten. Die Retorten wurden in dieser ganzen Zeit nicht au gebrannt, um den Versuch nicht zu stören. Es wurden während d Versuchsdauer in 24 Stunden regelmässig 33 Hektoliter Kohlen a destillirt.

	New-Pelton	Leverson
Vergast sind . . .	41 733 Kilogrm.	42 162 Kilogrm.
und daraus gewonnen	12 190 Kubikm.	12 140 Kubikm.

Die Mindervergasung von New-Pelton erklärt sich dadurch, da während des Gebrauches dieser Kohle wegen Theerverdickung der B trieb einmal auf ein Paar Stunden unterbrochen werden musste. Folge des sind die gefundenen Resultate: Die Kosten der New-Pelton betrag

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1882 S. *727; Dingl. polyt. Journ. 248.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1882 S. 327 und 367.

in England für 1 Tonne von 1016 Kilogrm. 7 sh., diejenigen der Leverson 7 sh. 9 p. 1 Lstr. ist gleich 20,30 Mark, der Werth von 1 Hektoliter Koks gleich 1,10 Mark angenommen.

	New-Pelton		Leverson	
100 Kilogrm. Kohlen geben Gas Kubikm.	29,21		28,79	
Leuchtkraft des Gases in Kerzen	13,5		16,0	
Grosse Koks zum Verkauf übrig Hektoliter	556,0	561,5	505,5	507
Grus	5,0		1,5	
1000 Kubikm. Gas erfordern Kohlen Kilogramm	2424		2473	
Lassen Koks zum Verkauf Hektoliter	46,04		41,76	
Kosten an Kohlen (frei Hafen in England) Mark	23,94		26,89	
Lassen Koks zum Verkauf Mark	50,67		45,94	
Gewähren mithin einen Nutzen von Mark	26,73		19,05	

Was die geringere Gasausbeute der Leverson betrifft, so spricht zu ihren Gunsten der Umstand, dass mit der New-Pelton der Versuch begonnen wurde. Die Retorten waren Anfangs graphitrein, daher dünnwandiger, die Kohlen wurden mithin heisser, als in den zweiten 15 Tagen, wo sich schon viel Graphit angesetzt hatte. Auch auf den Koksverbrauch der Leverson war die dickere Wandung der Retorten während der zweiten 15 Tage von nachtheiligem Einfluss und ist ein Umstand mit, dass sie weniger Koks zum Verkauf übrig liess. Die Koks der Leverson hatten mehr Schlacke und weniger Heizkraft, als diejenigen der Pelton, sind aber leichter entzündlich, und werden daher von Privatconsumenten vorgezogen. Die bei dem Versuch benutzten Leverson enthielten viel Cannel, daher die hohe Leuchtkraft.

Ferner wurden Kohlen von Leverson Wallsend, welche 9 Monate im Schuppen gelegen hatten und staubtrocken waren, auf Koksausbeute geprüft.

7 Hektoliter wogen 557 Kilogrm. Das Hektoliter wog also im Durchschnitt 79,57 Kilogrm. Die Koks wurden ohne Löschwasser gezogen, auf den Hof gekarrt und nach Beendigung der Beschickung auseinander gekratzt, haben also während des Ziehens Verlust durch Abbrand erlitten. Die Messung der Koks geschah stets mit halben Haufen auf dem Messgefäss. Die allerkleinsten Abfälle wurden nicht mitgerechnet. Das Ergebniss war $10^1/_3$ Hektoliter, welche 356 Kilogrm. wogen, 1 Hektoliter wog also im Durchschnitt 34,35 Kilogrm. 1 Hektoliter Kohlen gab 1,48 Hektoliter Koks, 100 Kilogrm. Kohlen gaben 63,91 Kilogrm. Koks. Dieser Koks wurde darauf mit Wasser bis zur Sättigung genässt und ergab 9 Hektoliter im Gewicht von 525 Kilogrm. 1 Hektoliter wog also im Durchschnitt 53,57 Kilogrm. Durch einmaliges Bewegen waren aus 100 Hektoliter 94,84 Hektoliter geworden, also ein Messverlust von 5,16 Proc. Durch das Nässen waren aus 100 Kilogrm. 147,47 Kilogrm. geworden, also eine Gewichtsvermehrung von 47,47 Proc.; 100 Kilogrm. Kohlen ergaben 94,25 Kilogrm. Koks.

7 Hektoliter Kohlen wogen 548 Kilogrm., das Hektoliter wog also im Durchschnitt 78,29 Kilogrm. Die Koks ebenfalls trocken erkaltet, sofort auseinander gekratzt, um möglich wenig Abbrand zu erhalten,

ergaben 10,5 Hektoliter, welche 353 Kilogr
also im Durchschnitt 33,62 Kilogrm. 1 H
Hektoliter Koks; 100 Kilogrm. Kohlen gab
Das Mittel der beiden trocken erkalteten
Kohlen geben 64,165 Kilogrm. Koks.

7 Hektoliter Kohlen wogen 552 Kilogr
im Durchschnitt 78,76 Kilogrm. Die Koks
gelöscht, wie es meistens im grossen Betriebe
11 Hektoliter, welche 408 Kilogrm. wogen,
Durchschnitt 37,09 Kilogrm. 1 Hektoliter
Koks, 100 Kilogrm. Kohlen gaben 73,91
mehrung eines Hektoliter Koks auf diese Weis
erkalteten im Durchschnitt der beiden Versuch
37,09 = 100 : 109,14 oder 9,14 Proc. Du
erhält man ein Mehrgewicht der Ausbeute w
115,19 also 15,19 Proc. Hält man die 9,1
so würde demnach der Verlust durch Abbra
6,05 Proc. betragen. Diese 6,05 Proc. Ve
allein durch den Abbrand, sondern zu einem
trockene erkaltete Koks mürber ist, beim Ei
fall liefert.

Die Ausbeute an Koks aus den englisch
nach beinahe einander gleich: 1 Hektoliter
1,52 Hektoliter Koks, 1 Hektoliter Koks =
grm. Kohlen geben 70 Kilogrm. Koks, vo
beim Ziehen etwas abgelöscht werden.

C. Müller erhielt mit 1 858 350 K
Pelton-main-Kohle folgende Resultate:

Koks zur Unterfeuerung . .	
„ für den Dampfkessel . .	
„ für verschiedene Zwecke	
„ verkauft	
	1

oder 71,6 Kilogrm. Koks für 100 Kilogrm.

L. A. Schmidt in Chemnitz (D. R. P
Oelgasretorten ein dem Querschnitt
Einsatzstück *a* (Fig. 274), so dass die aus de
Oel sich entwickelnden Gase gezwungen we
dungen der Retorte *e* zu bestreichen.

R. Schwarz in Egestorf bei Hanno
will zur Erzeugung von Leuchtgas aus flüssi
Retorte anwenden. Wie aus Fig. 275 zu
liegende und auszuwechselnde Theil *C* derse
B verschraubt; beide lagern auf ausserhalb
paaren, von denen sich das vordere zur Fü

entsprechenden Rille bewegt, während das hintere eine Längenausdehnung der Retorte gestattet. Der Retortenkopf *A* ist durch einen selbstdichtenden Deckelverschluss *a* gesperrt und nach dem Retortenhals *B* zu durch einen Stahlmuff *d* abgedichtet, welcher die Drehung der Theile *B* und *C* gegen den feststehenden Theil *A* gestattet. Zum Schutz des Muffes *d* ist in dem Retortenhals ein Blechring *e* eingefügt. Die Retorte wird durch eine endlose Kette in Umdrehung versetzt. Das Oel tritt durch ein Syphonrohr *o* in den hinteren, sich verjüngenden Theil der Retorte ein und trifft in Folge der Drehung stets neue Vergasungsflächen. — Abgesehen von der wohl nur schwer vollkommen dicht zu erhaltenen Verbindung bei *e* ist der Vorschlag gewiss beachtenswerth.

Fig. 274.

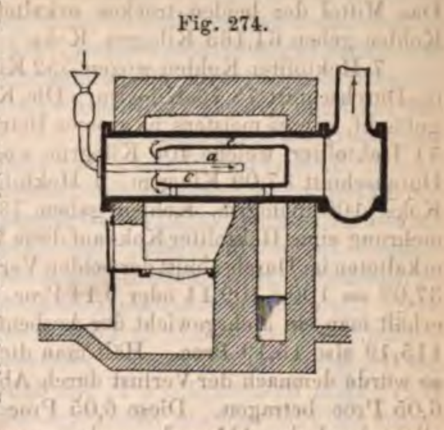
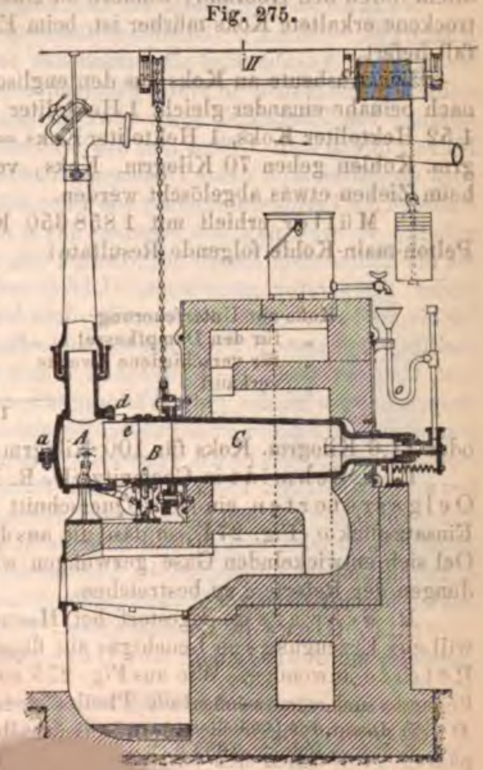


Fig. 275.



Der Scrubber von O. Mohr in Dessau (*D. R. P. Nr. 18842) besteht aus einer, mit Ringen ausgesetzten drehbaren Trommel, welche halb in Wasser taucht, so dass das durchstreichende Gas mit grossen feuchten Flächen in Berührung kommt. — A. T. du Montcel in Paris (*D. R. P. Nr. 16843) lässt das Gas durch Wasser streichen. — S. A. Chevalet in Paris (*D. R. P. Nr. 19811) lässt das Gas durch übereinander liegende Siebböden, welche von Wasser berieselt werden, aufsteigen.

Mit dem Verfahren von Bolton und Wanklyn (S. 281) zur Entfernung des Ammoniaks hat E. Baumert[1]) ungünstige Erfahrungen gemacht, da das Superphosphat zu sehr an Werth verlor. — Hegener u. A.[2]) heben hervor, dass bei richtiger Anlage überhaupt nur wenig Ammoniak in die Scrubber kommt, und dass, wenn dieses durch Superphosphat absorbirt wird, die Reinigung für Schwefelwasserstoff, welches sich sonst zum grossen Theil mit dem Ammoniak gleichzeitig ausscheidet, vergrössert werden müsse.

J. B. Spence und J. Devignes in London (Engl. P. 1882. Nr. 1278) wollen das Gas dadurch von Ammoniak reinigen, dass sie es durch einen gewöhnlichen Reinigungsapparat leiten, dessen Füllung dadurch hergestellt wurde, dass natürliche Thonerdephosphate mit Schwefelsäure erhitzt, dann die Masse mit Kalk neutralisirt und getrocknet wird. Die erhaltene Ammoniak haltige Masse soll als Dünger verwendet werden. — T. E. Jones in Tottenham (Engl. P. 1882. Nr. 716) will das Gas durch mit Chromsäure getränkte Baumwolle leiten, — L. T. Wright in Beckton (Engl. P. Nr. 4133) dasselbe mit etwas Luft gemischt auf 225° erhitzen, dann abgekühlt über feuchte Thierkohle leiten.

Salanson[3]) empfiehlt zur Reinigung des Gases natürliches Eisenoxyd, — Lux[4]) künstliches Eisenoxydhydrat (vgl. J. 1881. 1021): Nach seiner Angabe wird ein natürliches fein gemahlenes Eisenerz mit kohlensaurem Natron in einem Flammofen gefrittet, wobei sich eine Verbindung von Eisenoxyd, sowie etwa im Erz vorhandener Thonerde mit Natron bilden soll. Wird nun die Schmelze mit Wasser behandelt, so wird das Eisenoxyd unter Uebergang in Oxydhydrat niedergeschlagen, während die Verunreinigungen, wie Thonerde und Kieselsäure, in Lösung gehen. Es wird nun das Eisenoxydhydrat mit Wasser ausgewaschen, bis die abfliessende Lauge noch etwa 1° B. zeigt und dann bei ganz gelinder Temperatur getrocknet. Die so erhaltene Masse enthält etwa 70 bis 80 Proc. reines Eisenoxydhydrat im Zustand der feinsten Vertheilung, und etwa 5 Proc. kohlensaures Natron, der Rest ist Feuchtigkeit, Gangart, Sand. — In der sich dieser Mittheilung anschliessenden Besprechung wird die gute Wirkung dieser Masse bestätigt. Die Regenerirung im Kasten ist bei einem Versuche wegen zu starker Erhitzung nicht gelungen. Grahn regenerirt Eisenerze immer im Kasten. — Lux (D. R. P. Nr. 18174) empfiehlt ferner die Anwendung von natürlichem oder künstlichem Eisenoxydul, Eisenoxydoxydul, Manganoxydul, Manganoxyd oder natürlichem Eisenoxyd oder deren Hydraten, oder von künstlichem Eisenoxyd in Verbindung mit Alkalien oder deren kohlensauren Salzen zur Entschwefelung von Flüssigkeiten und Gasen.

C. F. Claus in London (Engl. P. 1881 Nr. 2838 und 2865) empfiehlt zur Reinigung des Gases von Kohlensäure und Schwefel-

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 391.
2) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 632.
3) Revue industr. 1882 S. 23.
4) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 589.

wasserstoff trocknes Ammoniak einzuleiten. Die erhaltene Ammoniumcarbonat haltige Flüssigkeit wird mit Chlornatrium versetzt, so dass durch Einleiten von Kohlensäure Natriumbicarbonat gefällt wird. — G. C. Trewby in London (Engl. P. 1882 Nr. 1167) leitet das Gas zur Entfernung des Ammoniaks durch eine verdünnte Säure, dann durch Ammoniakflüssigkeit zur Entfernung der Kohlensäure, schliesslich über mit Eisenvitriol getränkte und dann ausgeglühte Koks.

Leuchtgasuntersuchung. O. Knublauch[1]) hat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase das Verfahren von Tieftrunk dahin abgeändert, dass er statt des Platinrohres ein mit Platinasbest gefülltes Glasrohr verwendet. — Nach H. P. Hallock[2]) gibt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes mit trocknem Kupfersulfat nicht immer richtige Resultate, da selbst gereinigtes Gas auf das Kupfersulfat oft Kohlenwasserstoffe niederschlägt. — Ref.[3]) zieht folgendes Verfahren vor. Das genau gemessene Gas wird zu dem auf einer Holz- oder Korkplatte befestigten Gasrohre *b* (Fig. 276) geführt, über dessen Ausströmmungsspitze ein weiteres Glasrohr *e* in einem einfachen Halter verschiebbar angebracht ist, so dass die ganze Vorrichtung einen gläsernen Bunsenbrenner darstellt. Die Gaszufuhr wird so geregelt, dass stündlich 20 bis 25 Liter zur Verbrennung kommen. Ueber dem mehrfach rechtwinklig gebogenen Rohre *c* ist ein kleines Tropfgefäss *a* mittels eines Halters befestigt, aus welchem man eine unter Abkühlen hergestellte Lösung von 1 Th. Brom in etwa 12 Th. 20proc. schwefelsäurefreier Kalilauge so langsam eintropfen lässt, dass stündlich etwa 2 Kubikcentim. derselben in dem Rohre *c* herunterfliessen, um auch die letzten Reste der gebildeten Schwefelsäure und Schwefligsäure aus den aufsteigenden Verbrennungsgasen zu absorbiren. Sind so etwa 100 Liter Gas verbrannt, so nimmt man die Rohre *B* und *c* ab, spült dieselben mit etwas Wasser aus, bringt den Inhalt der Flasche *A* sammt Waschwasser in einem Becherglase zum Sieden, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum.

Fig. 276.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1882 S. *337.
2) Journ. Americ. Chem. Soc. 1882 S. 177.
3) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 281.

Das Photometer von Ch. Otto in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 19300) hat den Zweck, die Beleuchtung einer bestimmten Stelle in Grad einer Lichteinheit zu bestimmen. Eine kreisrunde Scheibe A (Fig. 277 und 278) wird, abgesehen von einer freibleibenden Stelle, dem Nullpunkt, radial in so viele gleiche Theile abgetheilt, als das Instrument Lichtgrad angeben soll. Jeder hierdurch gebildete Kreisausschnitt erhält

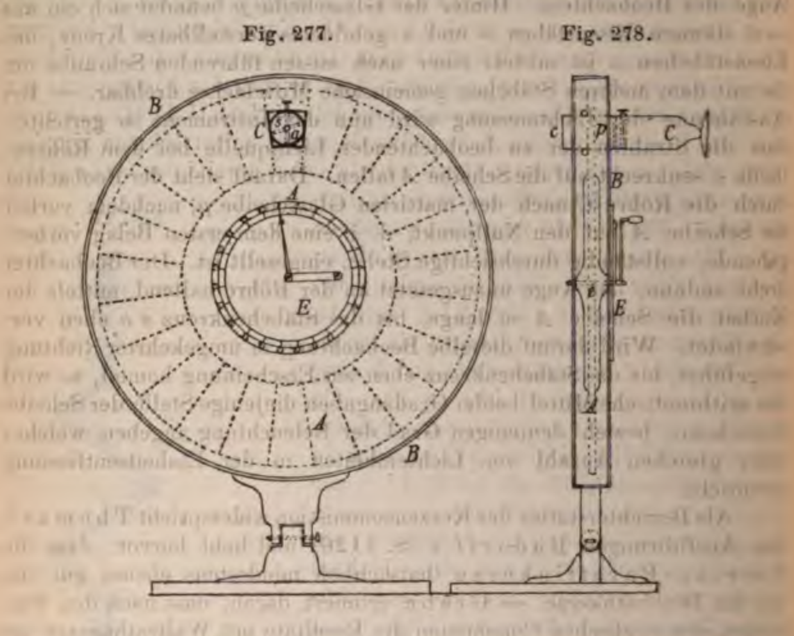


Fig. 277. Fig. 278.

auf seiner oberen Hälfte einen transparenten, Licht absorbirenden Belag, welcher bei jedem dem ersten folgenden Ausschnitt an Stärke und somit an Licht absorbirender Kraft zunimmt. Der Belag, welcher nur auf der einen dem Beobachter zugekehrten Seite der Scheibe angebracht wird, kann entweder durch über einander geklebte Papierblätter, oder durch Auftrag von Collodium hergestellt werden, welches stufenweise eine dunklere Färbung erhält. Die Zunahme an Absorptionsvermögen des Belages bei den auf einander folgenden Ausschnitten soll immer der um eine Lichteinheit in der Einheitsentfernung vermehrten Beleuchtung der Scheibe A entsprechen. Statt der belegten Glasscheibe kann auch durchscheinendes Porzellan von stufenweise zunehmender Dicke verwendet werden. Die Scheibe erhält um ihr Achse eine Holzfassung e und lässt sich in der flach cylindrischen, innen geschwärzten Dunkelkammer B mittels Kurbel drehen. Das äusserlich angebrachte Zifferblatt E wird entsprechend der Anzahl der Theilungen der Scheibe A in Grad getheilt und diese wiederum in Zehntelgrad. Die Dunkelkammer erhält an zwei gegenüber liegenden Stellen der beiden Seitenflächen zwei gleiche, dem

oberen Theile der Abtheilungen auf der Scheibe A entsprechende Ausschnitte, zu denen die beiden Röhren c und C führen. Die für die Aufnahme des Lichtes bestimmte, dem Ausschnitte gleich geformte Röhre c reicht bis an die Scheibe A, wo sie mit einem schwarzen, weichen Wulst abschliesst. Der Beobachtungsröhre C ist eine matte Glasscheibe p eingefügt; vorn verengt sich die Röhre zu einer feinen Oeffnung für das Auge des Beobachters. Hinter der Glasscheibe p befindet sich ein aus zwei dünnen Eisenstäben s und a gebildetes verstellbares Kreuz; das Eisenstäbchen a ist mittels einer nach aussen führenden Schraube um die mit dem anderen Stäbchen gemeinsame Mittelachse drehbar. — Bei Ausführung der Lichtmessung wird nun das Instrument so gerichtet, dass die Strahlen der zu beobachtenden Lichtquelle bei dem Röhrentheile c senkrecht auf die Scheibe A fallen. Darauf sieht der Beobachter durch die Röhre C nach der mattirten Glasscheibe p, nachdem vorher die Scheibe A auf den Nullpunkt, d. i. eine dem ersten Belag vorhergehende, vollständig durchsichtige Stelle, eingesellt ist. Der Beobachter dreht sodann, das Auge unausgesetzt an der Röhre haltend, mittels der Kurbel die Scheibe A so lange, bis das Stäbchenkreuz s a eben verschwindet. Wird darauf dieselbe Beobachtung in umgekehrter Richtung ausgeführt, bis das Stäbchenkreuz eben zur Erscheinung kommt, so wird das arithmetische Mittel beider Gradangaben diejenige Stelle der Scheibe bezeichnen, bezieh. denjenigen Grad der Beleuchtung angeben, welcher einer gleichen Anzahl von Lichteinheiten in der Einheitsentfernung entspricht.

Als Berichterstatter der Kerzencommission widerspricht Thomas[1]) den Ausführungen Rüdorff's (S. 1126) und hebt hervor, dass die Vereins-Paraffinkerze thatsächlich mindestens ebenso gut sei, als die Wallrathkerze. — Grahn erinnert daran, dass nach den Versuchen der englischen Commission die Resultate mit Wallrathkerzen um 40 Proc. schwankten, während die deutsche Commission für die Paraffinkerze nur Fehler von 15 Proc. erhielt. Die Methven'sche Normalflamme ist nach seinen Versuchen völlig unbrauchbar (vgl. J. 1881. 184).

Die Nachweisung von Leuchtgas in der Zimmerluft erörtert C. v. Than[2]). Derselbe hat mit einer 3 Centim. weiten Glasröhre folgende Versuche über die Explosionsfähigkeit eines Gemisches von Luft und Leuchtgas ausgeführt:

Gehalt an Leuchtgas	Bei der Entzündung beobachtete Erscheinung
4 Proc.	Das Gemisch war überhaupt nicht entzündlich.
5	Die Flamme war kaum sichtbar, pflanzte sich ausserordentlich langsam fort und löschte sich gewöhnlich aus, bevor sie das Ende der Röhre erreichte.
6	Ruhiges, sich sehr langsam fortpflanzendes Abbrennen.
7	Ruhiges, sich langsam fortpflanzendes Abbrennen.

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 695.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. *2791.

Gehalt an Leuchtgas	Bei der Entzündung beobachtete Erscheinung
8 Proc.	Ruhiges, aber ziemlich rasches Abbrennen ohne Geräusch.
9	Rasches Abbrennen mit einem sausenden Geräusch.
10	Sehr rasches Abbrennen mit einem tiefen Explosionsgetöse.
13	Explosion mit heftigem pfeifendem Geräusch.
15	Heftige Explosion mit dumpfem Knalle.
20	Sehr heftige Explosion mit dumpfem Knalle.
25	Ruhiges Abbrennen ohne Knall oder Getöse.
30	Das Gemisch brennt nur an der Mündung des Gefässes, ohne da die Flamme sich ins Innere fortpflanzt.

Eine Analyse des verwendeten Leuchtgases von Budapest wur nicht ausgeführt; frühere Analysen von A. Steiner (1869) und Hosvay (1876) hatten ergeben:

	Steiner	Hosvay
Schwere Kohlenwasserstoffe	8,04	4,87
Kohlenoxyd	4,94	5,88
Methan	36,55	34,68
Wasserstoff	43,35	51,32
Kohlensäure	4,55	2,34
Stickstoff	3,54	0,71
Sauerstoff	—	0,20
	100,97	100,00

Than bestätigt dann die Unbrauchbarkeit des Ansell'sche Apparates wesentlich aus den bereits vom Referenten [1]) angegebene Gründen. Wird ein mit kleinem Druckmess versehener poröser Thoncylinder mit einer d Gasgemisch enthaltenden Glocke bedeckt, so läs sich die Menge des Gases annähernd aus der Höh der in Folge der rascheren Diffusion des Ga gemisches gehobenen Wassersäule erkennen, wi dies mit einem vom Ref. früher [2]) angegebene Apparate bereits gezeigt wurde. Zur Auffindun von Gasausströmungen empfiehlt Than nun fo gende Abänderung dieses Apparates. Ein Glasroh erweitert sich unten in einen sehr flachen Trichte welcher bei a (Fig. 279) durch eine eingekittet poröse Thonplatte luftdicht verschlossen ist. A die seitlich angebrachte kleine Röhre ist mitte eines Korkstöpsels das kleine Capillarmanometer befestigt. In das trichterförmige Gefäss reicht ein oben mit einem Hahn verschliessbare Röhre be nahe zur porsösen Thonplatte hinab. Dieses Roh ist mit dem äusseren Gefäss bei c durch eine Kau schukröhre verbunden, welche mit Bindfaden a zwei Stellen luftdicht übergeschoben ist. Vo

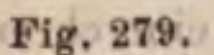


Fig. 279.



1) Dingl. polyt. Journ. 223 S. 546.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 S. *264.

dem Gebrauche öffnet man den Hahn *d* auf kurze Zeit, damit der Druck innen und aussen ins Gleichgewicht kommt. Man fasst nun das Instrument oberhalb des Hahnes *d*, entfernt den Deckel *g* und führt so den trichterförmigen Theil desselben möglichst dicht über die verdächtige Röhrenleitung etwas langsam vorüber. An der Stelle, wo die Ausströmung des Gases stattfindet, sammelt sich das Gas unter *a*. Zufolge der stattfindenden Diffusion wird der Druck im innern Gefäss erhöht und das Manometer steigt. Versieht man das Manometer des Diffusionskopfs mit einer Millimetertheilung, so kann man noch sehr geringe Gasmengen (0,5 Proc.) in einem Zimmer dadurch erkennen. Zu diesem Zwecke saugt man im Freien reine Luft durch dasselbe, dann bedeckt man den am Rande geschliffenen Trichter desselben mit der geschliffenen Platte *g*, und lässt das Ganze etwa $^1/_4$ Stunde in dem Zimmer stehen, damit sich die Temperatur vollständig ausgleicht. Während dieser Zeit kann keine Diffusion stattfinden, da ja die poröse Thonplatte durch die Glasplatte von der Zimmerluft getrennt ist. Man öffnet auf einen Augenblick den Hahn, damit das Manometer auf den Nullpunkt zurückgeht, schliesst wieder den Hahn, entfernt den geschliffenen Deckel und beobachtet genau das Manometer. Bei zweckmässig gewählten Dimensionen und vorsichtiger Beobachtung gelang es Than auf diese Weise, in einem Zimmer (Budapest, Zuckergase No. 16) die Gegenwart des Leuchtgases unzweideutig nachzuweisen, obwohl gar kein Gasgeruch im Zimmer zu bemerken war. Zu dieser Untersuchung forderte ihn der kränkliche Bewohner des Zimmers auf, bei dem der Arzt eine chronische Gasvergiftung vermuthete. Da die Gasbeleuchtung in das Haus gar nicht eingeführt war, vermuthete er, dass das Gas durch Berstung der nahe gelegenen Gasröhre in's Zimmer gelangen konnte. In der That hat man bei Besichtigung der etwa 3 Meter vom Hause entfernten Röhre eine bedeutende Verletzung daran gefunden, durch welche eine ergiebige Gasausströmung stattfinden musste. Die ausgegrabene Erde zeigte in hohem Grade den Gasgeruch, da die riechenden Theerdämpfe dadurch condensirt worden sind. Dies war auch der Grund, weshalb im Zimmer selbst kein Gasgeruch wahrzunehmen war, da durch den Boden nur die nicht condensirbaren Gase, Wasserstoff, Grubengas u. s. w., hineindiffundiren konnten (vgl. J. 1880. 350. 908).

Der Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas durch Carburirung atmosphärischer Luft von A. Lascols in Paris (D. R. P. Nr. 17495) hat die Eigenthümlichkeit, dass das durch *B* (Fig. 280 S. 1116) in den Behälter *A* gefüllte Benzin u. dgl. durch Heberrohr *EF* ununterbrochen in den Behälter *D* tritt, während die durch *G* eintretende atmosphärische Luft das in die Flüssigkeit eingetauchte Schaufelrad *HJ* in Bewegung setzt, durch das feine Sieb *K* aufsteigt und bei *J* entweicht. — Entsprechende Apparate wurden ferner angegeben von Th. Bum in Wien (*D. R. P. Nr. 16441), — F. Weston in London (*D. R. P. Nr. 16458), — J. Macdonald in London (*D. R. P. Nr. 16642), — N. F. Deleau in Paris (*D. R. P. Nr. 16669), —

E. Richter in Berlin (*D. R. P. Nr. 16 873) und A. Wittamer in Antwerpen (*D. R. P. Nr. 18 248).

Gasdruckregulatoren. Nach M. Flürschheim in Gaggenau (*D. R. P. Nr. 17 657, 19 439 u. 19 794) wird der Gasverbrauch durch einen auf dem Rohre *a* (Fig. 281) gleitenden Cylinder *c* regulirt. Dieser Cylinder ist so weit, dass seine Wandungen die von *c* nicht berühren; die Führung wird durch nach innen abgebogene Kanten oder Führungsspitzen des Cylinders *c* gesichert. Die Regulirung des Gasabflusses wird entweder direkt durch Abschliessung der Ausströmungs-Oeffnungen durch die Cylinderkanten, oder durch Annäherung des oberen Cylinderrandes an die Regulatorwandung, oder auch durch beides gemeinsam bewirkt. Auch kann der innere Cylinder beweglich, der äussere stabil sein. Bei einer anderen Modification ist in das unten offene Rohr *c* ein zweites in dem Untertheil sitzendes Rohr geschoben, dessen Querschnitt durch eine Schraube von aussen regulirt werden kann. Rohr *a* hat ferner eine horizontale Scheidewand und seitliche Oeffnungen über und unter derselben. Das Gas tritt aus den unteren Oeffnungen, so wie damit correspondirenden des Rohrstutzens *c* in das Regulatorgehäuse und aus diesem durch die über der Scheidewand befindlichen Oeffnungen von *a* zum Brenner. Seitliche Bohrungen des Untertheils gestatten dem Gas den Zutritt unter die volle Schwimmerscheibe.

Der Gasdruck-Accumulator von W. Klinkerfues in Göttingen (D. R. P. Nr. 18 139) wird aus zwei concentrischen Gefässen *A* und *J* (Fig. 282) gebildet, welche zum Theil mit einer nicht gefrierenden

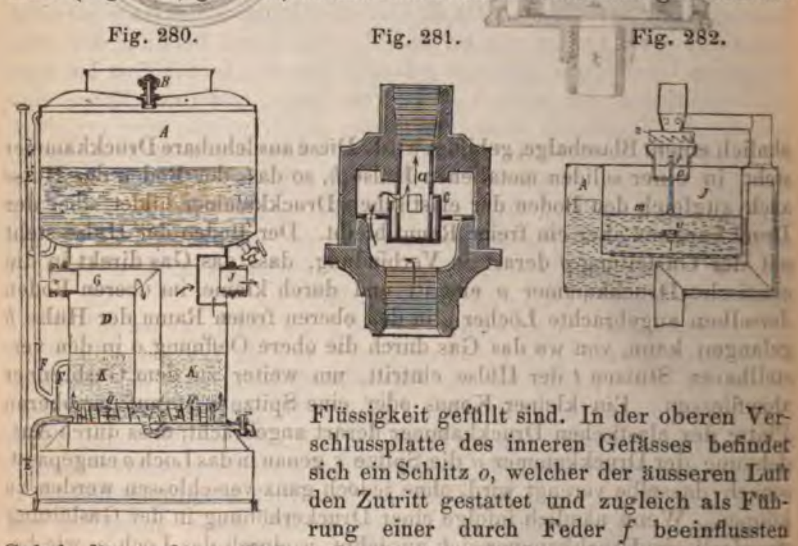
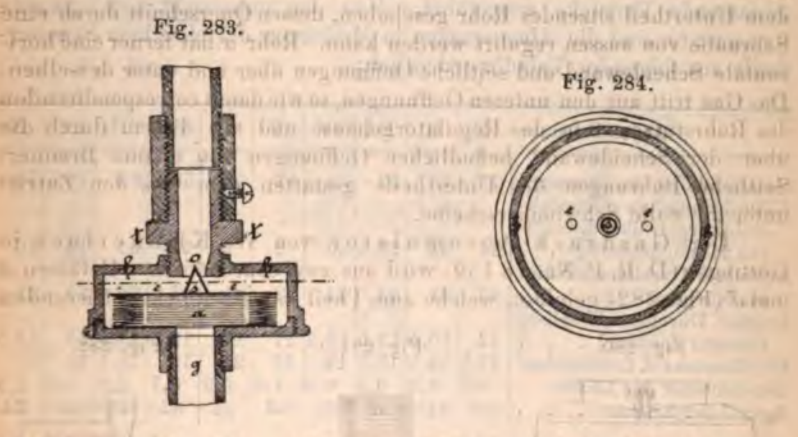


Fig. 280. Fig. 281. Fig. 282.

Flüssigkeit gefüllt sind. In der oberen Verschlussplatte des inneren Gefässes befindet sich ein Schlitz *o*, welcher der äusseren Luft den Zutritt gestattet und zugleich als Führung einer durch Feder *f* beeinflussten Gabel dient, deren Zinken durch einen Draht verbunden sind und welche auf der in *J* befindlichen Membran *m* ruht. Das Gefäss *J* hat einen doppelten Boden; der obere Boden ist durch ein leichtes, kleines,

beinahe schwimmendes Ventil v, der untere dagegen durch ein eine grosse Druckfläche bietendes, aber ebenfalls beinahe schwimmendes Ventil V geschlossen. Diese Anordnung hat den Zweck, durch wiederholte, auf die Flüssigkeit ausgeübte Drucksteigerung die Membran m so zu spannen, dass die Gabel, von der Feder schliesslich freigegeben, in die Verzahnung des Zahnkranzes z hineingeschnellt wird und eine Drehung des letzteren veranlasst. Die durch diese sich in gewissen Zeiträumen wiederholende Bewegung hervorgerufene mechanische Arbeit wird vom Zahnkranz z aufgenommen um anderweitig verwerthet zu werden.

Der Gasdruckregulator von F. Siemens in Dresden (D. R. P. Nr. 18 825) besteht im wesentlichen aus einer elastischen Druckkammer a (Fig. 283 u. 284), welche aus dünnen Blechringen und zwei stärkeren Böden derart zusammengelöthet ist, dass ein leicht ausdehnbarer Raum,


Fig. 283. Fig. 284.

ähnlich einem Blasebalge, gebildet wird. Diese ausdehnbare Druckkammer steht in einer soliden metallenen Hülse h, so dass der Boden der Hülse auch zugleich den Boden der elastischen Druckkammer bildet, über der Druckkammer aber ein freier Raum bleibt. Der Boden der Hülse steht mit der Gasleitung g derart in Verbindung, dass das Gas direkt in die elastische Druckkammer a eintritt und durch kleine, im oberen Boden derselben angebrachte Löcher e in den oberen freien Raum der Hülse h gelangen kann, von wo das Gas durch die obere Oeffnung o in den verstellbaren Stutzen t der Hülse eintritt, um weiter zu dem Gasbrenner abzufliessen. Ein kleiner Konus oder eine Spitze s ist auf der oberen Platte der elastischen Druckkammer derart angebracht, dass durch Ausdehnung der Druckkammer a die Spitze s genau in das Loch o eingepasst, sonach dasselbe verengt wird, ohne jedoch ganz verschlossen werden zu können. Wenn nämlich infolge einer Druckerhöhung in der Gasleitung die elastische Druckkammer sich ausdehnt, wodurch das Loch o, wie beschrieben, verengt wird, so erhöht sich auch der Gegendruck des Gases in der Hülse h, wodurch eine weitere Ausdehnung der Druckkammer

verhindert wird, so dass auch das Loch *o* nicht weiter geschlossen werden kann. Je höher also der Gasdruck in der Leistung, je mehr dehnt sich die elastische Druckkammer *a* aus, aber auch der Gegendruck in der Hülse *h* wird vermehrt, und zwar in dem Maasse, wie die Spitze *s* in das Loch *o* eindringt und dadurch den Durchfluss des Gases verengt. Die Folge davon ist, dass die Gasausströmung zum Brenner trotz des höheren Gasdruckes nicht vermehrt wird. Allerdings muss vorher der nöthige Querschnitt der Löcher *e* und *o*, sowie die Elasticitätsfähigkeit der Druckkammer *a* durch Versuche ermittelt und je nach der Quantität des zu verwendenden Gases abgepasst werden. Durch Höher- oder Tiefer-stellen des Stutzens *t* kann die durchlassbare regulirte Gasmenge vergrössert oder vermindert werden.

Ueber die gebräuchlichsten Gasbrenner hat Rüdorff[1]) umfassende Versuche ausgeführt. Von den untersuchten Argandbrennern sind die Abmessungen in Millimeter der einzelnen Brennertheile aus folgender Tabelle ersichtlich:

Argandbrenner	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Gesammthöhe des Brenners	72	73	59	55	51	52	58	60	70	72
Höhe d. Porzellan- od. Specksteinkörpers über d. äusseren Messingfassung . .	34	28	23,5	20	2	2	21	22	18	16
Aeusserer Durchmesser dieses Körpers	23	21	24	24	25	25	24	26	24	21
Innerer Durchm. desselben (innerer Luftzug) . . .	12	10,5	13,5	12,5	17	17	12,5	14,5	16	13,5
Durchmesser d. Lochkreises	17,5	15,5	19,0	18,5	22	22	19	21,5	21	18
Durchmesser der Löcher .	0,7	0,6	0,7	0,7	1,0	0,9	0,7	0,8	1,3	1,3
Anzahl der Löcher . . .	32	24	32	32	36	36	32	40	30	24

Argandbrenner I ist ein Porzellanbrenner. Mit demselben stellt er die täglich vorzunehmenden photometrischen Beobachtungen des hiesigen Leuchtgases an. Fig. 285 zeigt den Brenner in $^1/_2$ n. G. Der äussere Luftzug wird durch einen Korb mit 50 Schlitzen von 12 Millim. Länge und 0,7 Millim. Breite der Flamme zugeführt. Der innere Luftzug tritt durch einen Korb mit 30 solcher Schlitze ein. Ein innerer Conus fehlt. Preis des Brenners 3 Mark.

II ist ein kleiner Porzellanbrenner (Fig. 286) mit hohem Conus, welcher oben 29 Millim. Durchmesser hat. Preis 1,50 Mark.

III ist ein Specksteinbrenner mit Conus (Fig. 287). Preis 1,50 Mark.

IV ist ein Specksteinbrenner mit Conus (Fig. 288). Preis 1,50 Mark.

V und VI sind Specksteinbrenner mit Hebelvorrichtung zum Reguliren des Gaszuflusses (Fig. 289). Preis 2 bis 2,50 Mark.

VII (Fig. 290) ist ein sogen. amerikanischer (Speckstein-) Brenner, bei welchem die innere Luftzuführung durch einen Korb mit 45 Schlitzen, die äussere Luftzuführung durch ein abwärts gebogenes Blech mit 50 Schlitzen von je 0,5 Millim. Weite geschieht. Der Cylinderhalter ist von höchst einfacher aber zweckmässiger Form. Preis 3 Mark.

VIII ist ein Porzellanbrenner mit Conus (Fig. 291). Preis 1,50 Mark.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. *133 und 228.

IX und X sind Sugg'sche Brenner (Fig. 292), bezeichnet mit den Buchstaben D und F. Preis 6,50 und 6,00 Mark.

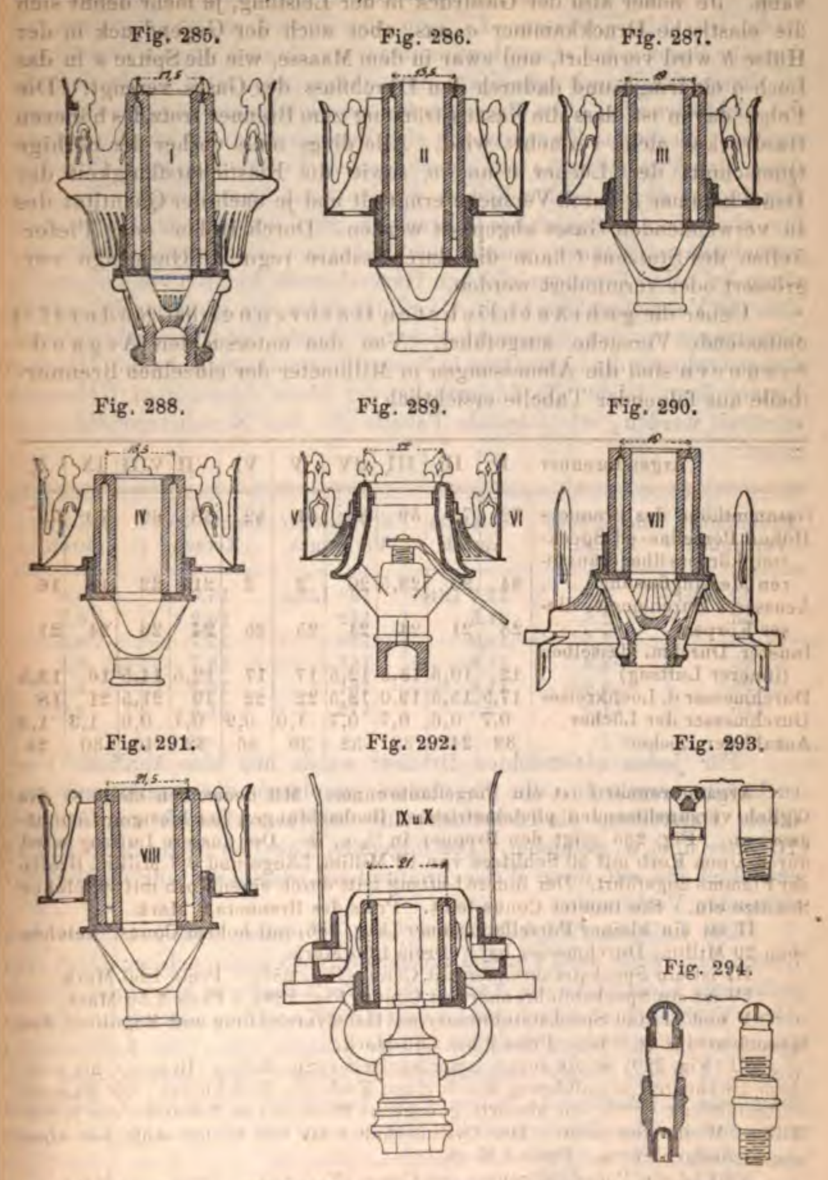


Fig. 285. Fig. 286. Fig. 287.

Fig. 288. Fig. 289. Fig. 290.

Fig. 291. Fig. 292. Fig. 293.

Fig. 294.

Bei den Brennern II bis VI und VIII bis X tritt die Luft ohne Hindernisse durch grosse Oeffnungen zu der Flamme. Von diesen Brennern sind am beliebtesten und deshalb am meisten im Gebrauch II, V, VII und VIII.

Um die Leistungsfähigkeit verschiedener Brenner zu ermitteln, kann man, die Lichtstärke der Flammen bei ein und demselben Verbrauch (etwa 150 Liter) messen. Es kam aber darauf an, zu erforschen, ob derselbe Brenner bei einem bestimmten Gasverbrauch eine im Verhältniss zu diesem Verbrauch günstigste Lichtstärke gebe, und wurde deshalb die Lichtstärke bei allen Brennern bei verschiedenem Gasverbrauch gemessen. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsreihe mit zunehmendem, dann eine Versuchsreihe mit abnehmendem Verbrauch angestellt. Die Ergebnisse dieser beiden Reihen wurden dann zusammengestellt. Um nun aber einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der untersuchten Brenner vornehmen zu können, wurde eine Reduction der Versuchszahlen auf einen bei allen Brennern gleichen Gasverbrauch dadurch vorgenommen, dass die Versuchszahlen in ein Coordinatennetz von grossem Maassstabe eingetragen wurden, dessen Abscisse die Anzahl der verbrauchten Liter, dessen Ordinate die Lichtstärke in Normalkerzenflammen abgab. Hieraus konnte dann leicht die Lichtstärke für einen bestimmten Gebrauch ermittelt werden, wie folgende Tabelle für den Normalargandbrenner zeigt:

Stündlicher Verbrauch	Lichtstärke Kerzen	1 Kerze durch	Stündlicher Verbrauch	Lichtstärke Kerzen	1 Kerze durch
50 Liter	1,8	27,7 Liter	138 Liter	15,6	8,8
56	2,6	21,5	142	16,2	8,7
76	5,5	13,8	150	17,7	8,4
95	8,2	11,5	155	18,7	8,2
98	8,6	11,4	161	19,8	8,1
115	11,9	9,7	172	31,5	8,0

Für jeden untersuchten Brenner wurde nun eine ähnliche Versuchsreihe ermittelt, die Ergebnisse graphisch dargestellt und aus dieser Darstellung die Lichtstärke für den Gasverbrauch von 50, 60, 70 Liter u. s. w. gefunden. Die folgenden Tabellen (siehe Seite 1121) enthalten die auf diese Weise ermittelten Lichtstärken für den nebenstehenden Verbrauch.

Die Leistungsfähigkeit eines jeden Brenners leuchtet aber am besten ein, wenn man durch Division der verbrauchten Liter durch die gefundene Lichtstärke die Anzahl der Liter Leuchtgas berechnet, durch deren Verbrauch eine Lichtstärke von einer Kerze bewirkt wird. Dieser Quotient ist für jeden Brenner in der Rubrik hinter der Lichtstärke (unter „1 Kerze durch“) enthalten. Es geht daraus hervor, dass anfangs die Lichtstärke in einem ganz bedeutend grösseren Verhältniss zunimmt als der Gasverbrauch. Diese unverhältnissmässige Zunahme der Leuchtkraft erklärt sich dadurch, dass eine bestimmte Gasmenge zur Bildung des unteren blauen Theiles der Flamme dient und dass bei steigendem Verbrauch eine immer kleinere Menge Gas zur Vergrösserung dieses nichtleuchtenden Theiles der Flamme verwendet wird, die bei

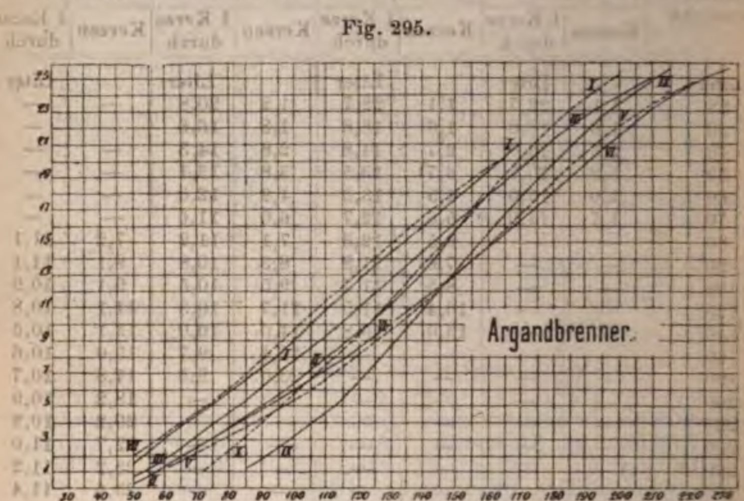
Stündl. Verbrauch	Argandbrenner I		Argandbrenner II		Argandbrenner III		Argandbrenner IV		Argandbrenner V	
	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch
Liter		Liter		Liter		Liter		Liter		Liter
50	1,8	27,7	0,4	125	0,9	55,5	—	—	—	—
60	2,6	21,5	1,4	43	1,8	33,3	1,6	37,5	1,5	40
70	4,7	14,9	2,6	26	3,4	20,6	2,7	25,9	2,3	30
80	6,1	13,1	3,9	21	4,8	16,6	3,8	21,0	3,2	25
90	7,5	12,0	5,1	17	6,3	14,3	5,5	16,4	4,2	21
100	9,0	11,1	6,5	15	7,9	12,6	7,5	13,3	5,5	18
110	10,9	10,1	7,9	14	9,5	11,5	9,5	11,6	6,9	16
120	12,8	9,4	9,6	12,5	11,0	10,9	11,6	10,4	8,3	14,4
130	14,4	9,0	11,3	11,5	12,7	10,2	13,3	9,9	9,8	13,3
140	15,9	8,8	13,4	10,5	14,4	9,7	15,1	9,2	11,6	12,0
150	17,7	8,4	15,8	9,5	16,1	9,3	16,8	8,9	13,2	11,4
160	19,6	8,1	18,2	8,8	17,8	8,9	18,5	8,6	14,8	10,8
170	21,3	8,0	—	—	19,5	8,7	20,2	8,4	16,7	10,2
180	—	—	—	—	21,1	8,5	21,4	8,4	18,5	9,7
190	—	—	—	—	22,5	8,4	—	—	20,4	9,3
200	—	—	—	—	23,7	8,4	—	—	22,1	9,0
210	—	—	—	—	25,1	8,3	—	—	23,4	8,9
220	—	—	—	—	—	—	—	—	24,7	8,8
230	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Stündl. Verbrauch	Argandbrenner VI		Argandbrenner VII		Argandbrenner VIII		Argandbrenner IX		Argandbrenner X	
	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch
Liter		Liter		Liter		Liter		Liter		Liter
50	—	—	2,1	24	—	—	—	—	—	—
60	1,5	40	3,3	18,3	1,5	40	—	—	—	—
70	2,6	27	4,7	15,0	2,4	29	—	—	0,9	77
80	3,8	21	6,3	12,7	3,7	21,6	1,0	80	2,5	32
90	5,0	18	8,0	11,2	5,3	17,0	2,1	43	4,1	22
100	6,2	16	9,8	10,2	7,1	14,1	3,3	30,3	5,7	17,5
110	7,4	14,8	11,6	9,5	8,9	12,3	4,9	22,5	7,7	14,3
120	8,6	13,9	13,3	9,0	10,7	11,2	6,7	17,9	9,5	12,6
130	10,2	12,7	15,0	8,7	12,4	10,5	8,8	14,7	11,6	11,2
140	11,8	11,8	16,6	8,4	14,0	10,0	11,1	12,6	13,7	10,2
150	13,2	11,4	18,1	8,2	15,7	9,5	13,4	10,9	15,8	9,5
160	14,8	10,8	19,6	8,1	17,3	9,2	15,5	10,3	17,9	8,9
170	16,4	10,5	—	—	18,9	9,0	17,5	9,7	20,0	8,5
180	18,8	10,0	—	—	20,5	8,8	19,5	9,2	22,1	8,1
190	19,7	9,6	—	—	—	—	21,7	8,7	24,0	7,9
200	21,4	9,2	—	—	—	—	23,4	8,5	25,1	7,9
210	23,3	9,0	—	—	—	—	24,7	8,5	—	—
220	24,6	8,9	—	—	—	—	26,4	8,3	—	—
230	25,4	8,9	—	—	—	—	27,8	8,2	—	—

weitem grösste Menge dagegen zur Bildung des mittleren leuchtenden Theiles beiträgt.

Die bereits erwähnte graphische Darstellung ist besonders geeignet, die Beziehung zwischen der Lichtstärke einer Brennerflamme und dem Gasverbrauch mit einem Blick zur Anschauung zu bringen. Es ist deshalb in Fig. 295 dieselbe für die Brenner I bis III, V bis VII, IX und X gegeben. Man ersieht aus derselben, dass es durchaus nicht gleichgültig ist, welchen Brenner man zur Erzielung einer bestimmten Beleuchtung wählt. So erhält man, um nur auf einen Fall aufmerksam

Fig. 295.



zu machen, bei einem stündlichen Gasverbrauch von 90 Liter durch Anwendung des Brenners IX eine Lichtsärke von 2 Kerzen, während man durch den Brenner I fast die 4fache Lichtstärke erzielt. Bei höherem Gasverbrauch ist die Leistungsfähigkeit der Brenner zwar nicht in dem Grade verschieden wie bei niederen, aber immerhin noch erheblich genug, um bei der Anschaffung eines Brenners nicht auf den Preis, sondern allein auf die Leistungsfähigkeit desselben zu sehen.

Von Schnittbrennern wurden Hohlkopfbrenner von Speckstein mit Messingfassung untersucht. Jeder Brenner ist mit einem messingenen Untertheil versehen, welcher unten eine kleine Oeffnung hat, durch die das Gas in den Brennerkopf eintritt. Durch diese bekannte Vorrichtung wird bewirkt, dass das Gas aus der Brenneröffnung unter geringem Druck ausströmt und die Flamme von den Schwankungen des äusseren Druckes unabhängiger gemacht wird. Die Nr. 1 bis 6 werden zu Tarifbrennern angewendet und sollen bei mittlerem Abenddruck: Nr. 1 33 Liter, Nr. 2 66 Liter, Nr. 3 100 Liter, Nr. 4 133 Liter, Nr. 5 166 Liter und Nr. 6 200 Liter Gas in der Stunde durchlassen. Die Einrichtung dieser Brenner ist aus Fig. 294 (S. 1119) ersichtlich.

Die Versuche wurden auf 3 Brenner und zwar Nr. 3, 6 und 9 beschränkt. Die Weite des Schnittes beträgt bei Nr. 3 0,25, bei Nr. 6 0,3 und bei Nr. 9 0,4 Millim. Ausser diesen wird in Berlin als Strassenbrenner ein Specksteinschnittbrenner Nr. 8 von derselben Construktion wie die vorigen, aber ohne Untertheil angewendet. Die nachstehende Tabelle zeigt, wie mit zunehmendem Gasverbrauch die Lichtstärke bei Anwendung diese Brenner wächst.

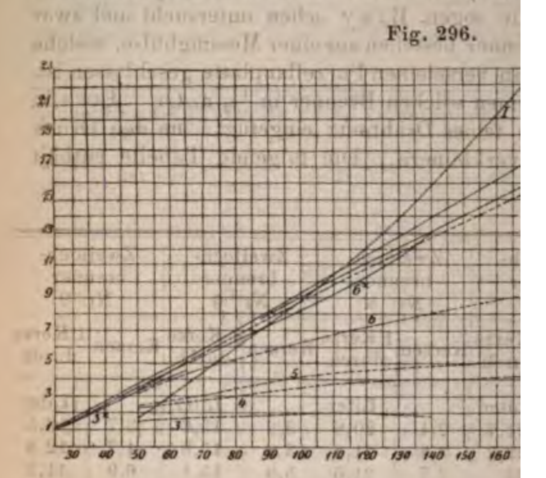
Stündl. Verbrauch	Schnittbrenner Nr. 3		Schnittbrenner Nr. 6		Schnittbrenner Nr. 9		Schnittbrenner Nr. 8	
	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch
Liter		Liter		Liter		Liter		Liter
25	1,1	22,7	1,1	22,7	1,2	20,8	—	—
30	1,6	18,8	1,6	18,8	1,8	16,6	—	—
40	2,5	16,0	2,7	14,8	2,8	14,3	—	—
50	3,3	15,1	3,7	13,5	3,8	13,1	—	—
60	4,0	15,0	4,5	13,3	4,9	12,3	—	—
70	4,7	14,9	5,6	12,7	6,0	11,6	—	—
80	—	—	6,5	12,3	7,1	11,2	7,2	11,1
90	—	—	7,6	11,8	8,3	10,8	8,1	11,1
100	—	—	8,5	11,7	9,5	10,5	9,1	10,9
120	—	—	10,4	11,5	11,7	10,3	11,1	10,8
140	—	—	13,0	10,8	14,0	10,0	13,1	10,6
160	—	—	—	—	16,4	9,7	15,0	10,6
190	—	—	—	—	20,0	9,5	17,8	10,7
200	—	—	—	—	—	—	18,2	10,9
220	—	—	—	—	—	—	20,2	10,9
250	—	—	—	—	—	—	22,7	11,0
260	—	—	—	—	—	—	23,2	11,2
270	—	—	—	—	—	—	23,6	11,4

Diese Versuche zeigen, dass bei den Brennern Nr. 3, 6 und 9 mit zunehmendem Verbrauch die für die Hervorbringung von 1 Kerzenflamme erforderliche Anzahl von Liter Leuchtgas eine immer geringere wird, ähnlich wie bei den Argandbrennern, dass aber bei dem Brenner Nr. 8 bei einem Gasverbrauch von etwa 150 Liter die höchste Leistungsfähigkeit eintritt. Bei einem 150 Liter übersteigenden Verbrauch ist für die Zunahme der Lichstärke um 1 Kerze ein immer grösser werdender Gasaufwand erforderlich. Schnittbrenner mit noch weiterem Schnitt zeigen bei einem über eine gewisse Grenze gesteigerten Gasverbrauch dieses Verhalten in noch höherem Maasse; ja es kann sogar geschehen, dass die absolute Intensität mit wachsendem Verbrauch wieder abnimmt. So ergab beispielsweise ein weiter Schnittbrenner bei einem stündlichen Gasverbrauch von 245 Liter 19,6 Kerzen, bei 265 Liter 20,4 Kerzen, bei 302 Liter 19,5 Kerzen. In diesem Falle geht nicht allein eine bestimmte Menge Gas ungenützt verloren, sondern das überflüssig ausströmende Gas kühlt auch noch die Flamme ab und beeinträchtigt dadurch die Lichtentwicklung nicht unerheblich. Dieser letzte Fall tritt dann ein, wenn die Flamme mit einem deutlich hörbaren Rauschen brennt.

*

Bei den Zweilochbrennern ist dieser Ueb
tretender. — In Figur 296 sind die Resul
Schnittbrennern graphisch dargestellt und
zeichnet. Zugleich ist der besseren Vergl

Fig. 296.



Figur mit I bezeichnet die Beziehung zwi
verbrauch des Argandbrenners I aus Fig. 29

Seit einiger Zeit kommen in den Han
40- und 70flammige Schnittbrenner, welch
licher Plätze Verwendung finden. Es wur
sweit es die Druckverhältnisse erlaubten, unt
tate erhalten:

Stündlicher Verbrauch	Bray'scher Sc	
	40flammig	
	Kerzen	1 Kerze durch
135 Liter	12,8	10,5 Liter
150	14,9	10,0
180	18,7	9,6
200	21,0	9,5
220	23,3	9,4
250	26,7	9,4
280	30,3	9,2
300	32,5	9,2

Die mit marktschreierischen Anpreisunge
Brönner'schen Patentbrenner sind Speckst
ähnlicher Construktion wie die oben beschr

treffen an Gasersparniss und Leuchtkraft keineswegs andere gute Schnittbrenner, haben aber vor diesen den unbestrittenen Vorzug, dass sie für einen etwa 8mal höheren Preis verkauft werden.

Von Zweilochbrennern, welche vielfach als „Sparbrenner" im Handel sind, wurden die sogen. Bray'schen untersucht und zwar Nr. 3 bis 6 und 9. Die Brenner bestehen aus einer Messinghülse, welche oben mit einer mit 2 Löchern versehenen Porzellanplatte geschlossen ist. Fig. 293 (S. 1119) zeigt einen solchen Brenner in $^1/_2$ n. Gr. Etwa in der Mitte der Hülse ist ein feines Drahtnetz eingefügt, um den Druck an der Ausflussöffnung zu verkleinern. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate:

Stündl. Verbrauch	Zweilochbrenner Nr. 3		Zweilochbrenner Nr. 4		Zweilochbrenner Nr. 5		Zweilochbrenner Nr. 6		Zweilochbrenner Nr. 9	
	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch	Kerzen	1 Kerze durch
Liter		Liter		Liter		Liter		Liter		Liter
50	1,5	33,3	2,3	21,7	2,4	20,8	3,2	15,6	3,7	13,5
60	1,6	37	2,7	22,2	2,8	21,4	3,8	15,8	4,7	12,8
80	1,8	44	3,5	23	3,7	21,6	5,3	15,1	6,9	11,7
100	2,0	50	3,7	27	4,3	23,2	6,4	15,6	9,1	10,9
120	2,0	60	3,9	31	4,7	25,5	7,3	16,4	10,9	11,0
140	1,8	80	4,0	35	5,0	28	8,1	17,3	12,8	10,9
150	—	—	4,1	36	5,0	30	8,5	17,7	13,7	10,9
180	—	—	4,1	44	5,1	35	9,5	19,0	16,6	10,8
200	—	—	—	—	5,1	40	—	—	18,2	10,9
220	—	—	—	—	5,1	43	—	—	19,4	11,6
240	—	—	—	—	—	—	—	—	20,2	11,8
250	—	—	—	—	—	—	—	—	20,7	12,1
260	—	—	—	—	—	—	—	—	21,1	12,3

Wie aus dieser Tabelle, noch mehr aber aus der graphischen Darstellung Fig. 296 zu ersehen, zeigt sich bei den kleineren Sorten dieser Brenner die sehr auffallende Erscheinung, dass die Intensität mit steigendem Gasverbrauch nur bis zu einer bestimmten Grenze zunimmt und von da ab constant bleibt. Es folgt daraus, wie überaus unvortheilhaft die Anwendung dieser Brenner ist und wie wenig sie ihren Namen „Sparbrenner" verdienen. Wenn eine solch nutzlose Verschwendung von Gas bei den Brennern Nr. 6 und 9, wenigstens innerhalb der Versuchsgrenzen, nicht stattfindet, so zeigt sich auch bei diesen, dass sie die relativ grösste Lichtmenge bei einem ganz bestimmten Gasverbrauch liefern. — Die durch die vorstehenden Versuche erlangten Resultate gewinnen in gewisser Beziehung an Uebersichtlichkeit, wenn man die in 1 Stunde durch die verschiedenen Brenner zu schickende Gasmenge berechnet, welche zur Hervorbringung von 2, 4, 6 . . . Kerzenflammen erforderlich ist. Die nach dieser Richtung hin umgerechneten Ziffern sind für einige der untersuchten Brenner in der folgenden Tabelle zu-

sammengestellt. Die erste Rubrik enthält die Anzahl der Kerzenflammen, welche bei Anwendung der in der Ueberschrift bezeichneten Brenner durch die in den einzelnen Rubriken enthaltenen Liter Gas bewirkt werden:

Kerzen	Argandbrenner								Schnittbrenner				Zweilochbrenner			
	I	II	III	V	VI	VII	IX	X	3	6	9	8	3	5	6	9
	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.	Lit.
2	—	65	61	67	—	49	89	77	35	33	33	—	100	—	62	—
4	65	80	74	88	82	64	104	89	60	54	52	—	—	91	92	54
6	78	96	88	104	98	78	117	102	—	74	70	—	—	—	137	72
8	94	109	101	118	115	90	126	112	—	95	87	89	—	—	147	91
10	105	122	114	132	129	102	135	123	—	116	105	108	—	—	—	111
12	116	133	126	143	142	113	144	133	—	132	122	129	—	—	—	132
15	134	147	143	160	161	130	158	147	—	—	148	160	—	—	—	164
18	152	159	161	177	180	149	172	160	—	—	173	192	—	—	—	198
20	162	—	173	189	192	162	182	170	—	—	190	215	—	—	—	233
24	—	—	202	214	215	—	204	190	—	—	—	—	—	—	—	—

Wenn man die in einer Horizontalreihe stehenden Zahlen mit einander vergleicht, so fällt die verschiedene Leistungsfähigkeit der einzelnen Brenner deutlich in die Augen. Es geht aus diesen Zahlen u. a. auch hervor, dass die kleinen Zweilochbrenner unter allen Brennern die verschwenderischsten sind, dass man sich zur Hervorbringung einer schwachen Beleuchtung am besten der kleinen Schnittbrenner mit Einsatz bedient, dass man aber zur Erzeugung von grosser Helligkeit am vortheilhaftesten Argand- oder weite Schnittbrenner anwendet.

Rüdorff berichtet dann über Versuche, bei denen sich Wallrathkerzen den Paraffinkerzen zur Gewinnung der Lichteinheit überlegen zeigten (vgl. S. 1113), und bespricht schliesslich[1]) die sogen. Albocarbonbrenner, bei denen bekanntlich das Leuchtgas durch Naphtalin carburirt wird (J. 1880. 807). Ein mit den neuesten Verbesserungen versehener Brenner ergab:

Nach Minuten	Temperatur im Gefäss	Stündlicher Gasverbrauch	Lichtstärke in Kerzen	1 Kerze durch Liter
5	80°	82 Liter	9,5	8,6
10	81	82	9,6	8,5
15	82	81	10,0	8,1
35	87	82	12,6	6,5
45	88	82	14,5	5,6
50	89	81	14,5	5,5
60	90	82	14,4	5,7

Aeltere ergaben viel ungünstigere Resultate. Bezüglich der Kosten dieser Beleuchtung wurde zunächst festgestellt, dass bei 85 bis 90° im Gefäss und einem stündlichen Gasverbrauch von 85 Liter durch 1000 Liter Gas 63 Grm. Naphtalin aufgenommen werden. Da 1 Kilogrm.

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 232 und 245 S. 131.

Naphtalin 1 M. und 1000 Liter Gas in Berlin 16 Pf. kosten, so ergibt sich folgendes:

86 Liter Gas geben 14,2 Kerzen, also 1000 Liter 165,1 Kerzen; 150 Liter Gas im Argandbrenner geben 17,5 Kerzen.

1000 Liter Gas im Albocarbonbrenner geben 165,1 Kerzen und kosten	16,0 Pf.
Dazu 63 Grm. Naphtalin, kosten	6,3 „
	22,3 Pf.
Zu 165,1 Kerzen braucht der Argandbrenner 1440 Liter und diese kosten	23,0 Pf.

Wie man aus dieser Rechnung ersieht, ist die durch die Albocarbonbrenner angeblich erzielte Kostenersparniss von 30 Proc. eine sehr übertriebene, und ist ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, dass das verhältnissmässig günstige Resultat nur zu erzielen war unter Anwendung eines Druckes, wie er in unseren Wohnungen wohl nur ausnahmsweise stattfindet. — Uebrigens wird bemerkt, dass die vorliegende Albocarbonbrenner-Einrichtung nicht neu, sondern bereits in dem Werke: The analysis, technical valuation, purification and use of coal gas by W. R. Bowditch (London 1867 S. 242 bis 274) bis auf ganz unwesentliche, kleinliche Abänderungen beschrieben und abgebildet ist.

E. Schwarzer in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 17 757) empfiehlt Gasbrenner mit keilförmigem Schnitt, — C. Defries in London (D. R. P. Nr. 16 044) einen Doppelbrenner, — B. Andreae in Wien (*D. R. P. Nr. 15 292) Lampen für carburirtes Gas, — L. Fredholm in Stockholm (D. R. P. Nr. 16 636) will dadurch eine selbstthätige Regulirung der Erhitzung solcher Kohlenwasserstoffe erzielen, dass durch die im Naphtalinbehälter *A* (Fig. 297) entwickelte Wärme sich eine im Rohr *N* eingeschlossene Substanz ausdehnt, die flache Deckenwand der Kapsel *O* nach oben drückt und dadurch den mittels Halter *L* mit der Stellschraube *M* verbundenen Ring *F* hebt, welcher sich um den Naphtalinbehälter legt. Dabei dreht sich der Ring um die Bolzen der Stützen *H* und sein die Heizplatte *G* tragender Theil hebt sich von der mit dem Behälter *A* verbundenen Unterplatte *J*, so dass das Heizblech seine Wärme nicht mehr direkt auf den Behälter *A* übertragen kann (vgl. J. 1881. 1026).

Fig. 297.

E. Holtz in Cassel (*D. R. P. Nr. 18 862) versieht seine Gasrundbrenner mit drei Brennscheiben. —

C. W. Siemens in London (D. R. P. Nr. 15 467) erzielt dadurch eine Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Leuchtgases, dass er in

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. *446.

Mitte des Brenners *A* (Fig. 298) einen mit Platin überzogenen Kupfercylinder *B* anbringt, welcher oben eine sternförmige Krone trägt. Der untere Theil des Stieles hat eine Längendurchbohrung *b* und einen Querkanal *e* zur Leitung des Gases nach dem Brenner *A*, und ist bei *u* mit dem Gasleitungsrohr verbunden. Zwischen einem Ansatz *n* an dem unteren Stiele und einer Mutter *p* wird eine Anzahl durchlochter Kupferscheiben *C* befestigt, indem diese Scheiben durch zwischengelegte Ringe c und kleine Ansätze *v* in geringer Entfernung von einander gehalten werden. Diese Scheiben sind in einem Gehäuse *D* von einem schlechten Wärmeleiter, wie z. B. Asbest eingeschlossen. Oberhalb der Scheiben *C* ist eine Haube *E* von gewöhnlicher Form angebracht, um die Luft gegen den unteren Theil der Flamme zu lenken. Der Stiel *B* und dessen Krone werden bis zu einem hohen Grade durch die Flamme erhitzt und ein bedeutender Theil dieser Wärme wird nach unten in die Scheiben *C* geleitet, so dass die Luft, welche durch dieselben aufwärts nach der Flamme strömt, bedeutend erwärmt wird, ehe sie theils durch die äussere Haube, theils durch das Innere des Brenners zur Flamme gelangt.

F. Siemens in Dresden (*D. R. P. Nr. 17 342) beschreibt seinen Regenerativ-Gas-Flachbrenner (J. 1881. 1039), sowie einen Strahlenbrenner (*D. R. P. Nr. 18 884), — S. Elster [1]) einen Regenerativ-Gasbrenner, — Körting [2]) Intensiv-Gasbrenner für Strassenbeleuchtung.

C. Clamont in Paris (D. R. P. Nr. 16 640) will zur Herstellung eines weissen intensiven Lichtes die Verbrennungsluft zur möglichst hohen Erhitzung durch ein Rohr *C* (Fig. 299) aus feuerfestem Material leiten, welches mit kleinen Cylindern *A* gefüllt ist. Letztere sind mit je 4 Füsschen *c* und seitlichen Löchern versehen, so dass die durchstreichende Luft möglichst mit den heissen Wandungen in Berührung kommt. Um dieses Rohr herum ist eine Anzahl Brenner *M* angeordnet. Das zur Zuleitung des Leuchtgases dienende Rohr *L* besitzt Löcher von bestimmter Grösse, die in jede Abtheilung dieselbe Menge Gas in bestimmter Zeit einströmen lassen, welches die Abtheilungen *N* anfüllt und aus den Löchern *s* ausströmt. Das Rohr *K* ist mit Löchern *o* versehen, welche den Löchern *s* gegenüber angeordnet sind. Dieses Rohr führt Luft unter Druck in die Abtheilungen, so dass aus den Löchern *s* sehr heisse Flammenbündel herausschiessen, welche das Rohr *C* treffen und es auf eine bedeutende Temperatur erhitzen. Die Verbrennungsluft gelangt durch Rohr *D* in die Rohre *n* und von hier theils in Rohr *C*, theils in Kammer *B* und Rohre *K*. Zwei kleine Ventilschrauben *d* dienen dazu, den Durchgang der Luft genau zu reguliren.

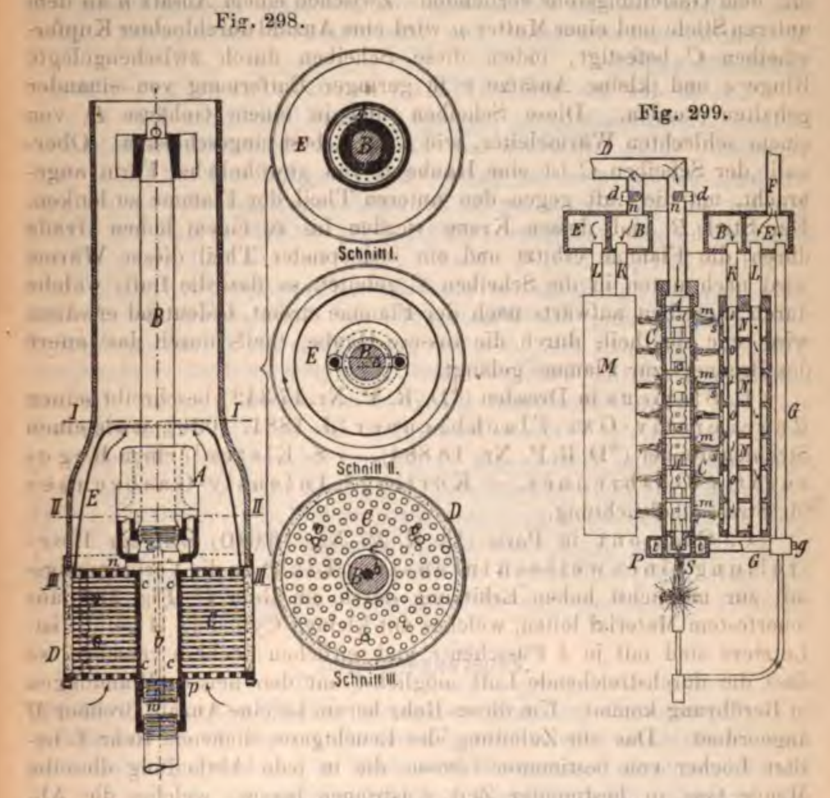
Das Gas gelangt durch Rohr *F* in die ringförmige Kammer *E*, welche durch Rohr *L* die Abtheilung *N* der Brenner *M* für die Er

[1]) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. *554.
[2]) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. *517.

hitzung des Rohres C und durch Rohr G den eigentlichen Brenner speist. Die Verbrennungsprodukte der zur Erwärmung des Rohres C dienenden Flammen m erwärmen auch die Kammern B sowie E und bewirken so eine Vorwärmung der Verbrennungsluft und des Gases.

Fig. 298.

Fig. 299.



Der zum Erhitzen der leuchtend zu machenden Stifte dienende Brenner besteht aus einem hohlen Körper mit ringförmiger Kammer P, in welche das Gas durch das mit Regulirschraube g versehene Rohr G geleitet wird. Das Gas strömt durch Löcher t in die innere Wandung der Kammer P und trifft unmittelbar die dem Rohr C entströmende heisse Luft, so dass aus der unteren Oeffnung S eine sehr heisse Flamme schlägt, welche die Magnesiastifte e trifft. Dieselben sind in einem Blocke befestigt; das Ganze wird mit starkem Papier umwickelt. Wird dann diese Vorrichtung von dem Flammenbündel getroffen, so verbrennt das Papier und die Stäbchen e werden durch die sie gänzlich umhüllende Flamme weissglühend. — Die Lampe wird von E. Servier[1]) überschwänglich gelobt.

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 580.

Zur Herstellung von Dinitrobenzol aus Leuchtgas wird nach J. A. Kendall in London (D. R. P. Nr. 17 877) an Benzol reiches Leuchtgas durch ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 5 Th. Schwefelsäure geleitet. Ebenso das mit Nitrobenzoldämpfen gemischte Gas, welches bei der Behandlung von Leuchtgas zur Gewinnung von Mononitrobenzol entweicht. Der Vorschlag ist keineswegs neu (vgl. J. 1869. 563 u. 763).

Um in den aus den Abfällen der Gasfabrikation hergestellten Ammoniakdüngern das den Pflanzen schädliche Rhodan zu zersetzen, sollen dieselben mit Eisen und Schwefelsäure behandelt werden, worauf man das gelöste Eisen oxydirt und mit Kalk fällt. Hierbei soll die Zersetzung des Schwefelcyanwasserstoffes nach folgenden Gleichungen stattfinden: $CNSH + H_2 = CNH + H_2S$ und $CSNH + 2H_2 = CSH_2 + NH_3$ [1]. Nach L. Sestini und A. Funaro[2]) entsteht das bei der Reduction ebenfalls auftretende Methylamin durch weitere Einwirkung des Wasserstoffes auf den Cyanwasserstoff. Ein Versuch ergab nun aber, dass erst gegen Ende der Zersetzung Methylsulfaldehyd auftritt, während gleich anfangs Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden können. Da nun aus einem weiteren Versuche hervorging, dass aus Sulfocyanwasserstoffsäure schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure besonders in Gegenwart von Schwefelwasserstoff Schwefelkohlenstoff entsteht, dieser aber bekanntlich durch nascenten Wasserstoff Methylsulfaldehyd liefert, so ist der unter den Reductionsprodukten des Rhodanwasserstoffes beobachtete Methylsulfaldehyd als ein secundäres Zersetzungsprodukt des zunächst entstandenen Schwefelwasserstoffes zu betrachten.

Feuerungsanlagen.

Flammenlose Verbrennung. Th. Fletcher[3]) führt aus, dass die sogenannte flammenlose Verbrennung auch für die technischen Feuerungsanlagen von grosser Bedeutung sei. — Durch Wiederholung der Versuche und Ausführung von Gasanalysen zeigt F. Fischer[4]), dass diese flammenlose Verbrennung praktische Bedeutung nicht hat.

W. H. Perkin[5]) bespricht die unvollkommene leuchtende Verbrennung des Aethers.

A. Naumann[6]) bespricht sehr eingehend die Grundlagen der Thermochemie. Das mit reichen Literaturnachweisen versehene Buch ist auch für die theoretische Feuerungslehre als Quellenwerk empfehlenswerth.

---

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 284.
2) Gazz. chim. 1882 S. 184.
3) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 293.
4) Dingl. polyt. Journ. 247 S. 32.
5) [illegible] der deutschen chem. Gesellschaft 1882 S. 2155.
6) [illegible]mann: Lehr- und Handbuch der Thermochemie. Braun[illegible]eg u. Sohn.

F. Fischer[1]) bespricht die Beurtheilung von Feuerungsanlagen. Enthält der verwendete Brennstoff nach der Analyse[2]) einer guten Durchschnittsprobe c Proc. Kohlenstoff, h Proc. Wasserstoff, s Proc. Schwefel, o Proc. Sauerstoff und w Proc. Wasser, so erfordert 1 Kilogrm. Kohle:

$$\frac{2{,}667c + 8h + s - o}{100} \text{ Kilogr. oder } \frac{2{,}667c + 8h + s - o}{100 \times 1{,}43} \text{ Kubikm. Sauerstoff,}$$

$$\text{oder } \frac{2{,}667c + 8h + s - o}{21 \times 1{,}43} \text{ Kubikmeter atmosphärische Luft } (L)$$

zur vollständigen Verbrennung (wenn dieselbe 21 Proc. Sauerstoff enthält). Ungemein verschieden ist die Art der Berechnung des Brennwerthes nach der sogen. Dulong'schen Formel. Viele verwenden die einfache Formel.

$$W = \frac{8000c + 34\,500(h - {}^1/_8 o)}{100} \text{ oder auch } W = \frac{8080c + 34\,462(h - {}^1/_8 o)}{100}.$$

Andere berücksichtigen das hygroskopische Wasser, z. B.:

$$W = \frac{8000c + 34\,400(h - {}^1/_8 o) - 637w}{100}.$$

F. Schwackhöfer führt in den Brennstoffanalysen den Sauerstoff nicht als solchen, sondern mit Wasserstoff verbunden als „chemisch gebundenes Wasser“ auf, für welches die latente Wärme ebenfalls in Abzug gebracht wird, so dass sich unter Beibehaltung der hier gewählten Bezeichnungen die Formel ergibt:

$$W = \frac{8080c + 34\,462(h - {}^1/_8 o) - 637(w + {}^9/_8 o)}{100}.$$

Wieder Andere stellen die Verdampfungswärme des gesammten bei der Verbrennung gebildeten Wassers in Rechnung und zwar B. Kerl mit 540 W.-E., Ferrini mit 600 (abgerundet statt 637) und C. A. M. Balling sogar mit 652 W.-E. (für 150°), so dass nach:

$$\text{Ferrini: } W = \frac{8100c + 34\,500h - 600(w + 9h)}{100}, \text{ nach}$$

$$\text{Balling aber: } W = \frac{8080c + 34\,462(h - {}^1/_8 o) - 652(w + 9h)}{100}.$$

L. Gruner führt aus, dass, wenn der feste Kohlenstoff 8080 W.-E. gibt, dem vergasten Kohlenstoff, entsprechend dem Welter'schen Gesetze 11 214 W.-E. zukommen, so dass der, seiner Ansicht nach, wenig condensirte Kohlenstoff der Steinkohlen mehr Wärme erzeugen müsse als der reine Kohlenstoff aus Holzkohle. Andererseits müsse man für den im festen Zustande befindlichen Wasserstoff der Steinkohle eine

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 357.
2) Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 105.

niedrigere Zahl als 34 462 W.-E. wählen, weil diese für den gasförmigen Wasserstoff gelte. Er schlägt daher vor, für den Kohlenstoff der Steinkohlen 9000 W.-E., für den Wasserstoff 30000 W.-E. einzusetzen, und empfiehlt zur Beurtheilung der Kohlen die sogen. Immediatanalyse, da die Heizkraft der Kohlen mit der Menge des bei der Destillation zurückbleibenden festen Kohlenstoffes zu- und abnehme. In derselben Weise [8080 — (2 × 2473)] berechnet auch Rankine die Vergasungswärme des Kohlenstoffes zu 3134 W.-E. Sehr ähnlich ist der Vorschlag von Hilt und Cornut, die Koksausbeute zu bestimmen und dann den Brennwerth der Kohle zu berechnen

nach: $$W = \frac{8080 c_f + 11214 c_v + 34462 h}{100},$$

worin c_f den festen, c_v den flüchtigen Kohlenstoff bedeutet. Hierbei ist völlig übersehen, dass die Versagung des Kohlenstoffes doch Wärme erfordert hat, so dass die Berechnung nach dieser Formel (abgesehen von der zu hohen Zahl für Wasserstoff) zu hohe Werthe gibt.

Es ist jedenfalls eine genaue Brennwerthbestimmung nur mittels Calorimeter (S. 485) möglich, diese Bestimmungen sind aber etwas schwierig auszuführen, so dass man bis auf Weiteres für praktische Zwecke wohl bei der Berechnung auf Grund der Elementaranalyse bleiben wird. Um so wünschenswerther ist es aber, dass diese Berechnung weniger willkürlich ausgeführt würde, als es bisher geschieht. Zunächst ist bei der Berechnung der Kohlenanalysen die Vereinigung des Sauerstoffes mit der entsprechenden Menge Wasserstoff als „chemisch gebundenes Wasser" entschieden falsch. Denn wenn der Sauerstoff bereits mit Wasserstoff zu Wasser verbunden vorhanden wäre, so müsste dieses bei der Destillation der Brennstoffe als solches entweichen. Thatsächlich enthält aber Steinkohlengas eine grosse Menge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, Holzgas (vgl. J. 1880. 417) sogar bis 64 Proc. Kohlensäure und 31 Proc. Kohlenoxyd, das beim schwachen Erhitzen von Braunkohlen erhaltene Gas (nach Versuchen, mit denen ich noch beschäftigt bin) etwa 30 Proc. Kohlensäure und 20 Proc. Kohlenoxyd, so dass der Sauerstoff dem Kohlenstoff offenbar näher steht als dem Wasserstoff und daher in den Analysen besser getrennt angegeben wird. Für den Brennwerth des Kohlenstoffes wird man, bis weitere Bestimmungen vorliegen, den Werth von 8080 nach Favre und Silbermann beibehalten oder den von Scheurer-Kestner gefundenen von 8103 W.-E. bezieh. abgerundet 8100 W.-E. und liegt keine Veranlassung vor, auf die Gruner'sche Hypothese einzugehen.

Für Wasserstoff fanden Favre und Silbermann in 6 Versuchen 34340 bis 34576, im Mittel 34462 W.-E., J. Thomsen 34180 W.-E., Berthelot 34600 W.-E. C. v. Than 33982 W.-E., Schuller und Wartha 34126 W.-E., im Mittel 34266 W.-E. Neuerdings hat Than die genauer ermittelten Werthe umgerechnet unter Annahme der specifischen Wärme des Wassers bei 15° als Einheit:

	Bei constantem Volumen	bez. Druck
Nach Than	33 822	34 218 W.-E.
Andrews	33 888	34 230
Thomsen	33 810	34 297
Favre und Silbermann	33 746	34 134
Schuller und Wartha .	33 791	34 199
	Mittel	34 220 W.-E.

Der wahrscheinliche Werth für die Verbrennungswärme des Wasserstoffes zu flüssigem Wasser ist darnach 34 220 W.-E.

Der Schwefel ist in der Kohle theils als Schwefelkies, theils in organischer Verbindung vorhanden; er verbrennt theils zu Schwefligsäure, theils aber zu Schwefelsäure, so dass man wohl den Mittelwerth 2500 W.-E. einsetzen darf. Es ergibt sich sonach die Formel, bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsprodukt:

$$8100c + 34\,220\left(h - \frac{0}{8}\right) + 2500s$$

Völlig zutreffende Resultate sind durch diese Berechnungen natürlich nicht zu erreichen, da wir es in den Brennstoffen nicht mit einem Gemisch von festem Kohlenstoff, gasförmigem Wasserstoff, sondern mit chemischen Verbindungen zu thun haben, die zur Zeit noch unbekannt sind. Für praktische Zwecke wird man jedoch vorläufig damit zufrieden sein, oder aber sich auf calorimetrische Bestimmungen einrichten müssen.

Die Temperatur der abziehenden Rauchgase wird mittels 75 Centim. bis 1 Meter langer Thermometer[1]) bestimmt, welche in den Rauchkanal vor dem Schieber so eingesetzt werden, dass die Quecksilberkugel sich möglichst mitten im Gasstrom befindet. Die Ablesungen erfolgen so oft (oder halb so oft), als Gasproben genommen werden. Haben die Rauchgase eine Temperatur von über 360°, so ist für genaue Versuche die Bedienung der Feuerung entsprechend zu ändern. Zur Untersuchung der Rauchgase werden während des ganzen Versuches in gleichmässigen Zwischenräumen stündlich 6 Gasproben durch ein luftdicht im Fuchs neben dem Thermometer eingesetztes Glasrohr, dessen untere Mündung möglichst mitten in den Gasstrom reicht, entnommen und deren Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff bestimmt (vgl. J. 1880. 231), sowie auf etwaigen Gehalt an Kohlenoxyd geprüft. Enthalten die Rauchgase nennenswerthe Mengen von Kohlenoxyd — was nur bei mangelhaften Dampfkesselfeuerungen der Fall ist, — so ist die Bedienung der Feuerung entsprechend zu ändern, oder aber es sind Gasproben einzuschmelzen und im Laboratorium auf ihren Gehalt an Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff zu prüfen. Ferner wird stündlich der Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der in die Feuerung tretenden Luft bestimmt. Von den erhaltenen Resultaten wird das

1) Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen liefert 75 Centim. lange Thermometer für 5,50 Mark, 1 Meter lange, mit Stickstoff-Füllung für 12 Mark. Die gewöhnlichen Thermometer ohne Stickstoff sind nur bis 300° völlig zuverlässig.

arithmetische Mittel genommen und den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt (J. 1881. 1048).

Ergab die Gasanalyse k Proc. Kohlensäure, o Proc. Sauerstoff und n Proc. Stickstoff, so ist das Verhältniss der gebrauchten Luftmenge zu der theoretisch erforderlichen, wenn die Verbrennungsluft x Proc. Sauerstoff und z Proc. Stickstoff enthält:

$$v = \frac{x}{x-(zo:n)} \quad \text{oder} \quad \frac{n}{n-(zo:x)} \quad \text{bezieh.} \quad \frac{21}{21-(79o:n)}$$

bei 21 Proc. Sauerstoff; 1 Kilogrm. der Kohle mit c Proc. Kohlenstoff[1]) gibt $= 1{,}854\,c:100 = K$ Kubikm. Kohlensäure (von 0° und 760 Millim.), $Ko:k = O$ Kubikm. Sauerstoff und $Kn:k = N$ Kubikm. Stickstoff. Die Menge w_1 des in den Rauchgasen enthaltenen Wasserdampfes wird berechnet aus dem Wassergehalt der Kohle ($0{,}01\,w$), dem durch Verbrennung des Wasserstoffes gebildeten ($0{,}09\,h$) und dem in der Verbrennungsluft enthaltenen (vLf). Die Gesammtmenge der Verbrennungsgase von 1 Kilogrm. Kohle ist somit:

$$\frac{{}^{11}/_{3}c}{100} + \frac{O}{1{,}430} + \frac{N}{1{,}257} + \frac{2s}{100} + w_1 \text{ Kilogramm,}$$

$$\text{oder} \quad K + \frac{K(o+n)}{k} + \frac{2s}{286{,}4} + \frac{w_1}{0{,}805} \text{ Kubikm. von } 0^0 \text{ u. } 760 \text{ Millim.}$$

Enthalten die Rauchgase Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, so ist zu berücksichtigen, dass nach den Formeln $C+O_2=CO_2$, $C+O=CO$ und $C+2H_2=CH_4$ je 1 Kubikm. dieser Gase 0,5395 Kilogrm. Kohlenstoff enthält. Ergab nun die Analyse k Proc. Kohlensäure, d Proc. Kohlenoxyd, m Proc. Methan (CH_4), h Proc. Wasserstoff, o Proc. Sauerstoff und n Proc. Stickstoff sowie in 1 Kubikm. r Kilogramm Kohlenstoff als Russ, so enthält 1 Kubikm. dieser Gase $= 0{,}01\,(k+d+m)\,0{,}5395 + r$ Kilogramm Kohlenstoff und 1 Kilogrm. Kohle gibt $= 0{,}01\,c : [0{,}01\,(k+d+m)\,0{,}5395 + r] = G$ Kubikm. trockene Gase, darin:

$$\frac{Gk}{100} = K \text{ Kubikm. Kohlens.,} \ \frac{Kd}{k} \text{ oder } \frac{Gd}{100} \text{ Kohlenoxyd,} \ \frac{Gm}{100} \text{ Methan,}$$

$$\frac{Gh}{100} \text{ Wasserstoff,} \ \frac{Go}{100} \text{ Sauerstoff und } \frac{Gn}{100} \text{ Stickstoff.}$$

Schwefligsäure (bezieh. Schwefelsäure) und Wasserdampf werden wie vorhin berechnet.

Der Brennwerth des Kohlenoxydes ist nach Favre und Silbermann 2289 bis 2417, im Mittel 2403 W.-E. nach Thomsen = 68 370 : 28 = 2442 W.-E., nach Berthelot = 68 300 : 28 = 2439 W.-E., im Mittel somit 2428 W.-E. Der Brennwerth des Methans ist nach Favre und Silbermann = 13 063 W.-E., nach Thomsen

[1]) 1 Kilogrm. Kohle gibt = 44 : (12 × 1,9781) = 1,8537 Kubikmeter [Kohlensä]ure. Dieselbe Zahl wird erhalten, wenn für Kohlenstoff 11,97 und für [Sauerstof]f 15,96 gesetzt wird (vgl. J. 1881 S. 379); folglich enthält 1 Kubikm. [Kohlensä]ure 0,5395 Kilogrm. Kohlenstoff.

= 213 530 : 16 = 13 346 W.-E., nach Berthelot = 213 500 : 16 = 13 344, im Mittel 13 251 W.-E., bezogen auf flüssiges Wasser. Somit ergeben sich die Brennwerthe:

	Bildung von flüssigem Wasser bei 0°	
	1 Kilogrm.	1 Kubikm.
Kohlenoxyd (CO)	2 428	3058
Methan (CH_4)	13 251	9481
Wasserstoff	34 220	3060

Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergibt sich aus dem Brennwerth der unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandtheile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Russ) der Rauchgase [1]).

Die Ausnützung der Brennstoffe durch amerikanische Zimmeröfen untersuchte F. Bode [2]). Der verwendete Anthracit aus Pensylvanien bestand aus:

Kohlenstoff	86,91		
Wasserstoff	2,80		
Stickstoff und Sauerstoff	3,89	(Differenz)	
Asche	5,97	(mit 0,14 Schwefel)	0,57 S
Schwefel	0,43	(flüchtiger Antheil)	im Ganzen
	100,00		

29 bis 44 Proc. des Gesammtbrennwerthes entwichen in den Schornstein.

Die Untersuchung von Locomotivfeuerungen wird besprochen [3]) (vgl. J. 1881. 1050).

Die Ausführung der Heizversuche in Düsseldorf und München wird von Lüders [4]) scharf kritisirt; — H. Bunte [5]) vertheidigt letztere.

Der Bericht von F. Siemens [6]) über Rauchverhütung, welchen Ref. der allgemeinen Beachtung bestens empfiehlt, führt zu dem Schluss: Die vollkommene Rauchverhinderung bei entsprechender Ausnutzung des Brennmateriales und Arbeitsersparniss ist nur durch Einführung der Gasfeuerung mit centraler Gaserzeugung zu erreichen.

Auf eine Besprechung neuerer Feuerungsanlagen [7]) mag verwiesen werden; Gasfeuerungen sollen im nächsten Jahresbericht ausführlich besprochen werden.

Nach gef. Mittheilung [8]) von Herrn F. Pasquay in Wasselnheim haben sich in dem (J. 1880. 948) erwähnten Bericht über Wärme-

1) Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker. Stuttgart, J. G. Cotta'sche Verlagshandl.

2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *29 und 81.

3) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 411.

4) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 26; dessen Zeitschrift 1882 S. 115.

5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 440 und 730.

6) F. Siemens: Bericht über die Smoke Abatement Exhibition, London. Berlin, J. Springer.

7) Dingl. polyt. Journ. 245 S. *76; 243 S. 215.

8) Vom 30. Mai 1882.

schutzmassen bez. der Grünzweig'schen Umhüllungsmasse Fehler eingeschlichen; nach den eingesandten Druckschriften ist von allen bisher untersuchten Wärmeschutzmassen die aus Seidenabfällen weitaus die beste.

Friedr. Paul[1] macht bez. der Bestimmung des Wärmebedarfes für Heizungs- und Ventilationsanlagen folgende Angaben über den Temperaturzustand und die abkühlende Wirkung von Mauern und Fenstern. Bei einer Innentemperatur von + 20° und Aussentemperatur von — 20° ergaben sich:

Dicke der Mauer	Temperatur der Innenfläche der Mauer	Temperatur der Aussenfläche der Mauer	Wärmedurchgang für Stunde und 1 Quadratmet.	Einfache Fenster kühlten ab auf	Doppelfenster kühlten ab auf	Einfache Fenster	Doppelfenster
						Wärmeverlust für Stunde u. 1 Quadratm.	
Centim.			W.-E.			W.-E.	W.-E.
10	+ 5°	— 8,4°	85,2	0°	+ 8°	116	69,6
60	+ 15	— 16	31,6	0	+ 8		

Die bei gleicher Aussentemperatur eintretende vermehrte Abkühlung durch Windanfall an die Innenfläche der Fensterfläche verhält sich so, dass einfache Fenster doppelt so viel als bei der Windstille, Doppelfenster nur etwa $1^1/_2$mal so viel abkühlen. Mauern von 60 Centim. Stärke kühlen bei Windanfall nicht mehr ab als bei Windstille; schwächere Mauern verhalten sich jedoch ungünstiger und nähern sich dem erwähnten Verhältniss bei einfachen Fenstern um so mehr, je kleiner die Wandstärken werden[2].

Flammensichere Isolirgurten. J. Weller in Köln (D. R. P. Nr. 18916 und 21030) will zur Herstellung von flammensicheren Isolirgurten zur Verhütung von Wärmeverlusten Lagen von mit Flammenschutzmitteln behandelten Faserstoffen auf beiden Seiten mit passendem, ebenfalls flammensicher gemachtem Webstoff belegen und das Ganze zu einem Gurt lose zusammenheften.

Die Flammenschutzmittel bespricht F. Fischer[3]. Um Gewebe unentflammbar zu machen, sind wolframsaures Natrium, borsaures Magnesium, schwefelsaures und phosphorsaures Ammonium zu empfehlen. Holz ist mit Wasserglas und Kalkmilch oder Eisenvitriol zu bestreichen, oder aber mit Kalkmilch oder Metallsalzlösungen wo möglich unter Druck zu tränken. — Beim Brennen von Holz oder Geweben findet zunächst in Folge der von aussen zugeführten Wärme eine Entgasung statt, die entwickelten Gase verbrennen mit der zutretenden atmosphärischen Luft und in Folge der dadurch entwickelten Wärme werden neue Theile entgast. Die organischen Stoffe und die daraus ge-

1) Wochenschrift des österr. Ingenieur- und Archit.-Vereins 1882 S. 9.
2) Vgl. Herm. Fischer: Heizung und Lüftung. Darmstadt, Diehl.
3) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 36.

bildete Kohle sind aber schlechte Wärmeleiter; die mit Wärmeabsorption verbundene Entgasung würde daher sehr langsam fortschreiten, wenn nicht gleichzeitig die an der Oberfläche gebildete Kohle vergast würde, bei hinreichender Temperatur durch Zersetzung von Kohlensäure und Wasser unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen, ein mit grosser Wärmeabsorption verbundener Vorgang, namentlich aber durch Verbrennung zu Kohlensäure und Kohlenoxyd auf Kosten des Sauerstoffes der zutretenden atmosphärischen Luft, wodurch gleichzeitig die Temperatur erhöht wird. Da bei hoher äusserer Temperatur das Eindringen der Wärme nie völlig verhindert werden kann, so ist auch niemals an eine völlige Verhinderung der Entgasung oder der Verkohlung zu denken und kann daher auch von einer Unverbrennlichmachung von Holz und Geweben keine Rede sein. Wohl aber ist man im Stande, das Eindringen der Wärme durch schützende Ueberzüge oder passende Tränkung zu erschweren, namentlich aber die Vergasung der gebildeten Kohle fast ganz zu verhindern und dadurch die Entgasung der darunter liegenden Theile wesentlich zu verlangsamen, die Verbrennung von Holz, Geweben, Papier u. dgl. somit so sehr zu erschweren, dass sie nur dann verbrennen, wenn bei Luftzutritt dauernd grössere Wärmemengen zugeführt werden. Die mit den genannten Stoffen unentflammbar gemachten Gewebe verkohlen daher wohl, wenn sie einer Gasflamme u. dergl. zu nahe kommen, brechen aber nicht in Flammen aus, sind daher auch nicht im Stande, das Feuer fortzupflanzen, wie die nicht mit solchen Salzen behandelten Decorationen beim Kirchenbrand in St. Jago oder im Wiener Ringtheater. Entsprechend behandeltes Holz brennt äusserst schwierig, kann daher mindestens sehr leicht gelöscht werden, auch wenn auf oder unter dem Fussboden Hobelspäne u. dgl. aus Unvorsichtigkeit entzündet wurden, welche angeblich das leider nicht unentflammbar gemachte Holz des Ausstellungsgebäudes für Rettungswesen in Berlin so rasch in Flammen setzten, dass Rettung unmöglich war. Zwar bezweifelt Verf., dass Flammenschutzmittel jemals so allgemein Eingang finden, dass überall die Fenstervorhänge, leicht entzündlichen Damenkleider u. dgl. unentflammbar gemacht werden, so wünschenswerth dies auch sein würde; wohl aber dürfte die Forderung zu stellen sein, dass in Theatern, Kirchen, auf Schiffen, namentlich aber auch in den aus leichten Holzbrettern hergestellten Ausstellungsgebäuden die zu Decorationen, Vorhängen u. dgl. verwendeten Gewebe, sowie alle Holztheile mit passenden Flammenschutzmitteln behandelt werden, welche zwar nicht jede Feuersgefahr ausschliessen, die Löschung eines etwa ausbrechenden Feuers aber so leicht machen, dass solche ungeheure Verluste an Menschenleben und Eigenthum, wie die erwähnten, nicht wieder vorkommen können.

Zündstoffe.

Herstellung von Zündhölzern mittels Rhodanverbindungen. H. Schwarz in Graz und Pojatzki in Deutsch-

Landsberg (D. R. P. Nr. 18 656), wollen als Zündmasse statt Phosphor ein Gemenge von Rhodanblei mit gefälltem Schwefelantimon anwenden. Dasselbe wird mit chlorsaurem Kalium oder einem anderen Sauerstoffträger, mit gepulvertem Glas, Quarz, Bimsstein, Ultramarin und ähnlichen Färbe- und Reibungsmitteln, sowie mit Leim, Gummi oder Dextrin feucht gemischt, um als Zündmasse für geschwefelte oder paraffinirte Zündhölzer, Wachskerzen u. dgl. verwendet zu werden.

G. Sebold in Durlach (D. R. P. Nr. 17 857) beschreibt eine Maschine zum Auslegen der Zündhölzer aus dem Tunkrahmen. — Die Herstellung der viereckigen Stäbchen, wie sie besonders zur Fabrikation sogen. schwedischer Zündhölzer gebraucht werden, geschieht bisher gewöhnlich in der Weise, dass der zu verarbeitende Holzblock zwischen zwei Körnerspitzen vor einem festliegenden Messer in geeigneter Weise gedreht wird. Das Holz wird dabei in Spiralen von entsprechender Dicke vom Klotz abgeschält. Da nun das Messer nicht glatt schneidet, sondern die Holzlagen vielmehr abdrückt, so erhalten die Stäbchen eine rauhe Oberfläche, was deren Einsetzen in den Tunkrahmen sehr erschwert. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes schlägt G. Sebold (D. R. P. Nr. 17 551) vor, dem Messer während der Arbeit eine Bewegung in der Querrichtung der Schnittfläche zu geben, wie dies auch zum gleichen Zweck bei den Furnürschneidmaschinen geschieht. Bei einer solchen Maschine wird das Messer dann horizontal mittels eines Excenters vor dem rotirenden Blocke hin- und hergeschoben. Während sich diese Anordnung den bestehenden Maschinen anschliesst, weicht die folgende wesentlich von denselben ab. Hier werden die Stäbchen von einem in die Maschine eingelegten Block derart abgeschnitten, dass erst eine Reihe Messer den Boden des Blockes der Breite der Stäbchen entsprechend tief einritzt, während dann ein Hobelmesser den so zertheilten Boden des Blockes um die Dicke der Stäbchen abschneidet. Die Messer sind in Schlitten gelagert und erhalten ihre Bewegung entsprechend der genannten Bedingungen durch Curvenschleifen. Der in verticalen Ständern eingespannte Block wird durch ein Schaltwerk nach jeder Abtrennung einer Lage Stäbchen um die Dicke derselben niedergedrückt. Ist der Block bis auf 6 bis 8 Millim. abgeschnitten, so wird das Schaltwerk mittels federnder Anschläge ausgerückt.

O. Jordan in Cassel (*D. R. P. Nr. 18 802) beschreibt eine Vorrichtung zum Einlegen der Zündhölzer in den Tunkrahmen, — A. Roller in Berlin (*D. R. P. Nr. 18 636) eine Maschine zum Anstreichen der Zündholzschachteln[1].

Feueranzünder. P. A. Robin in St. Amand, Frankreich (D. R. P. Nr. 16 747) verwendet zu diesem Zweck einen mit zahlreichen Löchern versehenen eisernen oder thönernen Cylinder, welcher mit Asbest gefüllt ist. Dieser wird nun mit Erdöl getränkt, so dass nach

---

1) Vergl. Zeitschrift f. Zündw.-Fabrik. 1882.

dem Anzünden desselben die Flammen aus den Oeffnungen herausbrennen. — A. Häfner in Meerane, Sachsen (D. R. P. Nr. 18 930) will pulverförmige Pflanzenstoffe unter hohem Druck zusammenpressen, die erhaltenen Blöcke mit Kohlenwasserstoffdämpfen tränken, dann mit einer Schicht Harz überziehen, um dadurch das Wiederabdunsten des flüchtigen Kohlenwasserstoffes angeblich zu verhindern. — Nach C. Gratteau in Paris (D. R. P. Nr. 19 595) werden Holzstäbchen in Erdöl, Terpentin u. dgl. getaucht, zu einem Bündel vereinigt und mit einer Schicht trockenen Holzes umgeben, welche noch mit Harz überzogen werden soll, um dadurch die Verdunstung des Erdöles zu verhindern.

Elektricität.

Galvanische Elemente. Landolt hatte den Vorschlag gemacht, in den Grove'schen und Bunsen'schen Elementen die Salpetersäure durch Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen. A. König[1]) hat nun Versuche mit einer 2,25 Proc. Wasserstoffsuperoxyd haltigen Lösung gemacht und zwar diente als Maasseinheit ein Daniell'sches Element, in welchem das Zink in concentrirte Zinksulfatlösung tauchte; ebensolche Elemente wurden auch zur Compensation benutzt. Ein Grove'sches Element (Salpetersäure von 1,33 sp. G. und verdünnte Schwefelsäure mit 10 Proc. Gehalt an H_2SO_4) ergab unmittelbar nach dem Zusammensetzen eine elektromotorische Kraft von 1,74 D; nachdem das Element 20 Minuten lang ungeschlossen gestanden hatte, war dieselbe auf 1,72 D und später nach 50 Minuten langem Schlusse der Säule ohne weiteren Widerstand in sich selbst auf 1,65 D gesunken. Unter gleichen Umständen ergab dasselbe mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllt die Werthe 1,43, 1,38 und 1,21 D. Die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zeigte nachher noch einen Gehalt von 2,16 Proc. H_2O_2. Wurde die Wasserstoffsuperoxydlösung mit $^1/_{10}$ ihres Volumens H_2SO_4 gemischt, so verminderte sich die anfängliche elektromotorische Kraft auf 1,33 D, während sie bei der Ersetzung der verdünnten Schwefelsäure, in welche das Zink eintaucht, durch concentrirte Chlornatriumlösung auf 1,53 D stieg. Ein Bunsen'sches Element, bei dem Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung wie bei dem Grove'schen Elemente benutzt wurden, hatte unter denselben Umständen die elektromotorischen Kräfte 1,67, 1,64 und 1,50 D und, nachdem es dann 24 Stunden lang ungeschlossen gestanden, noch 1,43 D. Dasselbe lieferte mit Wasserstoffsuperoxyd die Werthe 1,41, 1,40 und 1,32 D. Nachher betrug der Gehalt der Lösung an Wasserstoffsuperoxyd nur noch 1,26 Proc. Die Wasserstoffsuperoxyd-Elemente ohne Ansäuerung zeigten den 4 bis 5fachen Widerstand wie Grove'sche und Bunsen'sche Elemente von gleicher äusseren Form. Durch Ansäuerung ist es

1) Annal. der Physik 17 S. 347.

zwar leicht, diesen Widerstand beträchtlich zu vermindern; aber dann tritt der Uebelstand ein, dass die theuere Wasserstoffsuperoxydlösung viel schneller ihren ohnehin sehr geringen Gehalt an H_2O_2 verliert. So lange demnach die in den Handel kommende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd nicht beträchtlich gehaltreicher und billiger wird, dürfte der Vorschlag von Landolt nicht zur praktischen Ausführung zu empfehlen sein.

Das Kupfervitriolelement von E. Kuhlo in Stettin (*D. R. P. Nr. 17188) besteht aus einem runden Kupfercylinder und einer gekröpften Erweiterung. Der als Kupferpol dienende Cylinder ist in Höhe der Erweiterung vielfach durchbohrt, so dass die in den Cylinder gegossene Kupfervitriollösung auch in die mit Kupfervitriolkrystallen zu füllende Erweiterung eintreten kann. In dieses Kupfergefäss wird an Stelle eines Thoncylinders eine Pergamentpapierhülse gesetzt. Diese wird von einer Platte und einem Ringe aus isolirendem Material getragen, welche durch ebensolche Stäbe verbunden sind. Ueber das Gerippe wird eine Röhre aus Pergamentpapier gezogen und sowohl an die Platte, als auch an den Ring durch übergestreifte Gummiringe wasserdicht angepresst. In diese Hülse kommt ein gebogener Zinkstreifen und Kochsalzlösung.

Bei dem Bunsen'schen Elemente von Keiser u. Schmidt läuft die Zinkplatte oben in einen röhrenförmigen Cylinder aus, durch welchen die Erregungsflüssigkeit nachgefüllt werden soll. — J. F. Aymonnet in Grignon (*D. R. P. Nr. 18910) beschreibt einen Apparat zum Füllen und Entleeren galvanischer Elemente. — Nach N. E. Reynier in Paris (*D. R. P. Nr. 16628) werden zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit von Erregungsflüssigkeiten, deren Hauptbestandtheil Aetznatron, und für Depolarisatorflüssigkeiten, deren Hauptbestandtheil schwefelsaures Kupferoxyd ist, Mischungen verschiedener löslicher Salze den Flüssigkeiten zugesetzt. — Th. Coad in London (*D. R. P. Nr. 19187) will die Wirkung eines Zink-Kohlen-Elementes dadurch verbessern, dass er mehrere Platten derselben zusammenschraubt. — E. Obach[1]) construirte ein Element für starken Strom und langdauernde Constanz, bei welchem Schwefelsäure und Salpetersäure ununterbrochen zu und abfliessen. — G. Scrivanow in Paris (*D. R. P. Nr. 17931) ein kleines Trockenelement aus einer Kohlen- und Zinkplatte, nebst depolarisirender, wesentlich aus Ammoniumquecksilberchlorid bestehender Platte.

Elektricitätsentwickelung als Aequivalent chemischer Processe. Während nach W. Thomson in galvanischen Elementen alle chemische Wärme (Wärmetönung, Verbindungswärme) in elektrische Energie (elektrischen Strom) übergeht, zeigt F. Braun[2]) dass von jedem der sich in den Polen der Ketten abspielenden chemischen

1) Carl's Repertor. 1882 S. *634.
2) Annal. der Physik 16 S. 561; 17 S. 593.

Processe nur ein Bruchtheil der zugehörigen Wärmetönung in elektrische Energie verwandelbar ist. Bezeichnet man mit q_1 und q_2 die Wärmetönungen der beiden chemischen Processe, welche sich an dem negativen bezieh. positiven Pol der Kette abspielen, bezogen auf elektrochemisch äquivalente Mengen, bedeuten ferner x und y zwei echte Brüche, endlich e die elektromotorische Kraft der Kette (D = 100), so ist: $xq_1 - yq_2 = e$. Von der Verbindungswärme Zn,SO_4 gehen nicht mehr als 83 Proc., von Cu,SO_4 höchstens 68 Proc. in elektrische Energie über.

Die Vorgänge im Leclanche'schen Elemente untersuchte E. Divers[1]). Darnach werden durch die Chlorammoniumlösung Braunstein und Zink in Maganoxydhydrat und Zinkdiammoniumchlorid verwandelt: $2MnO_2 + 2NH_4Cl + Zn = H_2Mn_2O_4 + Zn(NH_3Cl)_2$. Letztere zersetzen sich wieder in $Mn_2O_4Zn + 2NH_4Cl$. Mangonoxydhydrat und Zinkmanganit bewirken Polarisation, depolarisirend wirkt die gleichzeitige Einwirkung von Chlorammonium auf Manganoxydhydrat, wobei unter Entwicklung von Ammoniak Manganchlorür in Lösung geht und Mangansuperoxyd zurückbleibt. Die Batterie soll daher offen bleiben zur Regenerirung des Mangansuperoxyds.

Brard[2]) in La Rochelle hat, fortbauend auf älteren Versuchen von A. C. Becquerel (1855) und P. Jablochkoff (D. R. P. Nr. 6123) sich bemüht, ein Brennmaterial herzustellen, welches Elektricität erzeugt. Der elektrische Strom wird hervorgerufen durch die Verbrennung von Kohle (anstatt des Zinkes in anderen galvanischen Elementen) unter dem Einfluss höherer Temperatur und der oxydirenden Wirkung von salpetersaurem Kali oder Natron. Der Brennstoff wird in Ziegelform gebracht. Die Ziegel haben 150 Millim. Länge, 35 Millim. Breite, 25 Millim. Höhe; ihre äussere Hülle bildet ein Stück Asbestpapier. Das Innere besteht aus einem Kohlen- und einem Salpeterprisma, welche durch eine dünne Asbestplatte von einander getrennt sind, die nahezu dieselbe Rolle spielt wie die poröse Zelle in gewöhnlichen Elementen. Das Kohlenprisma wird aus 100 Grm. Kohlenklein hergestellt, das mit Melasse oder Theer zu einer Paste angemacht, kalt oder besser warm in einer passenden Form stark zusammengepresst wird. Der Ziegel besitzt eine grosse Anzahl von unten nach oben gehender Löcher, welche das Verbrennen erleichtern und die Zahl der Berührungspunkte mit dem Salpeterprisma (etwa 100 Grm.) vermehren, das aus 3 Th. Asche und 1 Th. salpetersaurem Kali oder Natron hergestellt ist, in die kastenförmigen Vertiefungen verlegt und oben wieder mit Asbestpapier bedeckt wird. Dieses Prisma schmilzt durch die Hitze und geht in einen syrupartigen Zustand über. In die Kohle und in den Salpeter wird ein Kupfer- oder Messingstreifen eingelegt, welche an dem einen Ende des Ziegels vorstehen und die Pole des Elementes bilden, das mit dem anderen Ende in ein lebhaftes Feuer gelegt wird. Ein Ziegel ver-

1) Chemic. News 46 S. 259.
2) Compt. rend. 95 S. 1158.

mag eine elektrische Klingel in Thätigkeit zu setzen. Eine grössere Anzahl von Ziegeln lässt sich leicht in Parallel- oder Hintereinanderschaltung mit einander verbinden.

Thermoelektricität. Die Beobachtung von Seebeck (1823), dass sich bei ungleicher Erwärmung der Löthstellen zweier Metalle Elektricität entwickelt, wurde nach Nobili's Vorgang zwar längst zur Messung geringer Wärmeunterschiede benutzt, Apparate zur Lieferung grösserer Mengen von Thermoelektricität wurden aber erst in neuerer Zeit hergestellt. Die von Mure und Clamond hergestellte Thermosäule soll bereits bei einem stündlichen Gasverbrauch von 150 Liter Leuchtgas 3,3 Grm. Kupfer niedergeschlagen haben. Eine Thermosäule von Noë von 72 Elementen erforderte nach Waltenhofen stündlich fast Kubikm. 0,5 Leuchtgas, um einen Strom von 3,5 bis 4 Bunsen'schen Elementen zu liefern. Von den späteren Verbesserungen dieser Säule liegen keine Angaben über Brennstoffverbrauch vor. Leider scheinen auch die Versuche mit der grossen Clamond'schen Säule, welche stündlich mit 10 Kilogrm. Koks geheizt wurden und dafür 2 elektrische Flammen zu je 40 Gasbrenner lieferte, nicht sonderlich gefördert zu sein. In neuester Zeit liefert Koch in Eisleben kleine, den Clamond'schen im Wesentlichen gleiche Thermosäulen, welche namentlich zum Gebrauche in chemischen Laboratorien sehr geeignet sind. F. Fischer[1]) besitzt eine derartige Säule mit 144 Elementen, welche bei einem Verbrauch von stündlich 220 Liter Gas mit einem kleinen Wasserzersetzungsapparat 660 Kubikcentim. Knallgas entwickelt. Bei Verwendung zweier Kupferelektroden von je 30 Quadratcentim. Fläche und bei etwa 5 Millim. Plattenabstand wurden aus einer Kupfervitriollösung stündlich 1,691 Grm. (entspr. 1,4 Amp.), bei Hintereinanderschaltung von 2 solchen Zersetzungszellen aber 2,278 Grm. Kupfer gefällt. Der Strom genügt ferner, um kleine maschinelle Spielsachen, wie Motoren und Pumpen, sowie einen kleinen Funkeninductor in Thätigkeit zu setzen. Die Verbrennungsgase entwichen hierbei durchschnittlich mit 480° und enthielten 6,8 Proc. Kohlensäure und 6,5 Proc. Sauerstoff. Das verwendete Leuchtgas hatte die in der Tabelle (S. 1143) angegebene Zusammensetzung; 1 Kubikm. desselben hatte somit einen Brennwerth von 6078 W.-E. berechnet auf flüssiges Wasser, oder 5393 W.-E. auf Wasserdampf von 100° als Verbrennungsprodukt.

Zu dieser Berechnung möge noch Folgendes bemerkt werden. Der Brennwerth des gasförmigen Benzols ist für 1 Mol. nach J. Thomsen[2]) 805800 W.-E., nach Berthelot[3]) 783200 W.-E., daher im Mittel 794500 W.-E. oder für 1 Kubikm. 35630 W.-E. (da das Moleculargewicht aller Gase im Kilogramm = 22,3 Kubikm.), der Brennwerth des Propylens nach Thomsen 495200 W.-E., nach Berthelot 507300 W.-E., im Mittel 501250 W.-E. oder für 1 Kubikm. 22480

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 327.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1880 S. 1325 und 1806.
3) Compt. rend. 90 S. 1242; 91 S. 738 und 785.

	Zusammensetzung des Gases	Brennwerth von 1 Kubikmeter Gas	1 Kubikm. erfordert zur Verbrennung Sauerstoff[1])	Verbrennungsprodukte	
				Kohlensäure	Wasserdampf (berech. auf 0°)
		W.-E.	Kubikm.	Kubikm.	Kubikm.
Benzol	0,59	210	0,0443	0,0354	0,0177
Propylen	0,64	140	0,0288	0,0192	0,0192
Aethylen	2,48	371	0,0744	0,0496	0,0496
Methan	38,75	3673	0,7750	0,3875	0,7750
Wasserstoff	47,60	1457	0,2380	0	0,4760
Kohlenoxyd . . .	7,42	227	0,0371	0,0742	0
Kohlensäure . . .	0,48	0	0	0,0048	0
Stickstoff	2,02	0	0	0	0
Sauerstoff	0,02	0	—0,0002	0	0
	100,00	6078	1,1974	0,5707	1,3375

W.-E. Der Brennwerth des Aethylens berechnet sich nach den Versuchen von Andrews auf 334380 W.-E., von Favre und Silbermann auf 332024 W.-E., nach Thomsen auf 334800 W.-E. und nach Berthelot auf 334500 W.-E., somit im Mittel für 1 Kubikm. 14970 W.-E. Der Wärmeverlust durch die 480° heissen Verbrennungsgase stellt sich somit bei 20° Lufttemperatur auf:

	1 Kubikm. Gas gibt	460 × Sp. W.	Wärmeverlust
Kohlensäure	0,57 Kubikm.	224	128
Sauerstoff	0,55	143	79
Stickstoff	7,29	141	1028
Wasser durch Verbrennen .	1,34 (360 × Sp. W.) =	139	186
„ in Luft und Gas .	0,12	178	21
	9,87		1442

Die übrig bleibenden 3951 W.-E. gibt der Apparat fast völlig an seine Umgebung ab, hat doch seine Aussenfläche an verschiedenen Stellen 175 bis 191°; nur ein sehr geringer Theil[2]) 0,3 bis 0,5 Proc. der Wärme, wird in Elektricität umgesetzt. Die Apparate sind demnach allerdings noch verbesserungsbedürftig, wenn sie auch ausserhalb der chemischen Laboratorien angewendet werden sollen. Zunächst dürfte es sich empfehlen, die Apparate höher zu bauen, um die Wärme der Verbrennungsgase besser auszunutzen. Da ferner die Stromstärke für niedere Wärmegrade den Temperaturunterschieden der Löthstellen proportional, für grössere Hitzen aber die elektromotorische Kraft meist langsamer zunimmt als die Temperaturunterschiede, so erscheint es weniger vortheil-

1) $C_6H_6 + 15O = 6CO_2 + 3H_2O$ — 2 Vol. 15 Vol. 12 Vol. 6 Vol.
$C_3H_6 + 9O = 3CO_2 + 3H_2O$ — 2 Vol. 9 Vol. 6 Vol. 6 Vol.
$C_2H_4 + 6O = 2CO_2 + 2H_2O$ — 2 Vol. 6 Vol. 4 Vol. 4 Vol.
$CH_4 + 4O = CO_2 + 2H_2O$ — 2 Vol. 4 Vol. 2 Vol. 4 Vol.

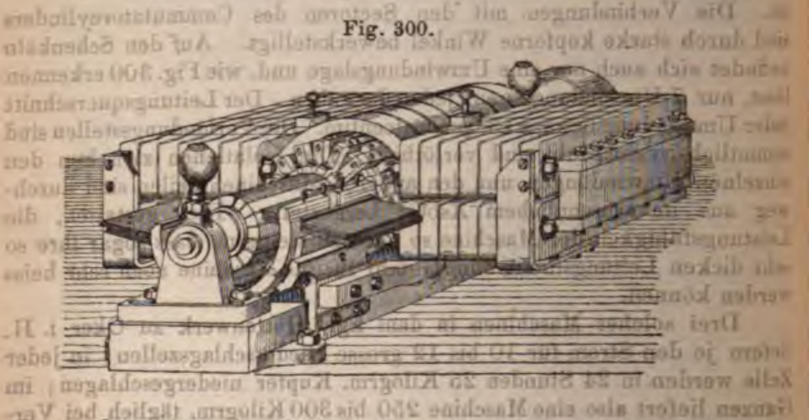
2) Bei Anwendung mehrerer Zersetzungszellen wird man mit 1 Kubikm. Leuchtgas etwa 4 bis 6 Liter Wasserstoff bekommen können von 12 bis 20 W.-E. Brennwerth.

haft, die Temperatur der inneren Löthstellen höher zu steigern, als vielmehr die äusseren abzukühlen, wobei diese Wärme noch zu Heizungs- u. dgl. Zwecken ausgenutzt werden könnte. Nach der thermo-elektrischen Spannungsreihe: Wismuth, Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Eisen, Antimon dürften, wenn man das theuere Wismuth vermeiden will, sich namentlich Kupfer mit Eisen und Antimon besonders zur Herstellung empfehlen, obgleich hier zur endgültigen Entscheidung noch viele Versuche nothwendig sein werden, namentlich wie der grosse Widerstand der Säule selbst zu ermässigen ist, ohne, was vielleicht der Anwendung des Kupfers entgegensteht, zu viel Wärme durch Leitung von der einen zur anderen Löthstelle zu verlieren.

Die Elektrisirmaschinen und galvanischen Elemente auf der Pariser Ausstellung bespricht A. Paalzow[1]).

Dynamoelektrische Maschinen (deren Theorie zuerst von Werner Siemens und zwar am 17. Januar 1867 der Berliner Akademie der Wissenschaften mitgetheilt wurde, nachdem er bereits einige Wochen vorher die erste derartige Maschine fertiggestellt hatte) sind auch im laufenden Jahre eine ganze Anzahl construirt, doch gestattet es der Raum nicht, dieselben hier zu besprechen und muss lediglich auf die Patentschriften und sonstige Veröffentlichungen[2]) verwiesen werden. Speciell für chemische Zwecke hat sich bewährt die grosse dynamoelektrische Maschine von Siemens und Halske (Fig. 300 bis 302). Maschinen für elektrolytische Zersetzung haben einen sehr starken Strom, aber nur in einem äusserst geringen Leitungs-

Fig. 300.



widerstand zu liefern. Deshalb braucht die von ihnen entwickelte elektromotorische Kraft nicht sehr gross, aber der Leitungswiderstand

[1]) Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. *178.
[2]) A. Merling: Elektrotechnische Bibliothek (Braunschweig, Fr. Vieweg). Das beste der bis jetzt vorhandenen Bücher über Elektrotechnik. — rn. 240 S. *38; 245 S. *283; 247 S. *286; Elektrotechn. 98 und 113.

ihrer Umwickelung muss sehr klein sein, d. h., es müssen zwar verhältnissmässig nur wenig, aber sehr dicke Umwindungen vorhanden sein. Die Umwindungen dieser Maschine sind nicht aus Draht hergestellt, sondern aus dicken viereckigen Kupferbarren, welche passend zusammengefügt sind, wie es die Stromführung erfordert. Auf dem Inductionscylinder ist dabei die bekannte v. Hefner-Alteneck'sche Wickelung und

Fig. 301.

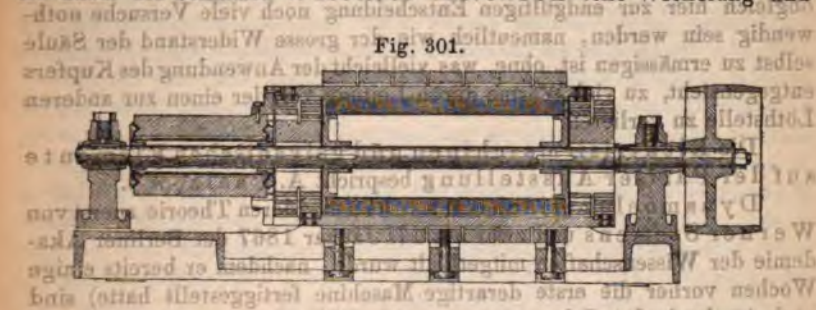


Fig. 302.



Schaltungsweise in der Art durchgeführt, dass der Cylinder nur mit einer Leitungslage bedeckt ist; die Ueberkreuzungen an den Stirnflächen sind durch eigenthümlich geformte Kupferstücke von entsprechend grossem Querschnitte hergestellt, wie in Fig. 302, welche die Stirnfläche, und in Fig. 301, welche den Längsschnitt des Inductionscylinders zeigt, zu sehen ist. Die Verbindungen mit den Sectoren des Commutatorcylinders sind durch starke kupferne Winkel bewerkstelligt. Auf den Schenkeln befindet sich auch nur eine Umwindungslage und, wie Fig. 300 erkennen lässt, nur 7 Umwindungen auf jeder derselben. Der Leitungsquerschnitt jeder Umwindung beträgt 13 Quadratcentim. Die Verbindungsstellen sind sämmtlich verschraubt und verlöthet. Die Isolationen zwischen den einzelnen Umwindungen und den anderen Maschinentheilen sind durchweg aus unverbrennlichem Asbest hergestellt. Dies gestattet, die Leistungsfähigkeit der Maschine so hoch zu steigern, dass sogar ihre so sehr dicken Leitungstheile ohne Gefahr für die Maschine noch sehr heiss werden können.

Drei solcher Maschinen in dem kgl. Hüttenwerk zu Oker i. H. liefern je den Strom für 10 bis 12 grosse Niederschlagszellen; in jeder Zelle werden in 24 Stunden 25 Kilogrm. Kupfer niedergeschlagen; im Ganzen liefert also eine Maschine 250 bis 300 Kilogrm. täglich bei Verbrauch von 9 bis 10 Pferdekr. Der innere Widerstand der Maschine beträgt ungefähr 0,0007 S. E., die elektromotorische Kraft ungefähr 3 Daniell, die Stromstärke ungefähr 800 Daniell : S. E.

Diese Angaben gelten für Rohkupfer, das nicht über 0,5 Proc. Unreinigkeit enthält. Je unreiner das Kupfer ist, desto grösser ist die elektrische Polarisation in den Zellen und desto weniger lohnend ist die Anlage, da die Ueberwindung dieser Polarisation erhebliche Arbeitskraft

kostet. Am stärksten ist diese Polarisation, wenn Gasentwicklung auftritt, also z. B. bei der Wasserzersetzung; die elektrische Scheidung wird daher nur in solchen Fällen angewendet werden, wenn die Arbeitskräfte sehr billig oder die Niederschlagsprodukte sehr werthvoll sind. Unmittelbar und ohne Schwierigkeit ausführbar dagegen ist die Anwendung von Maschinen in allen elektrolytischen Processen, in welchen die Lösung ihre Zusammensetzung nicht verändert und die elektrische Differenz der Elektroden unbedeutend ist. Kleinere derartige Maschinen werden theils auch für hüttenmännischen Betrieb, theils für die Bedürfnisse der Galvanoplastik gebaut. Sämmtliche Maschinen dieser Art erhalten verschiedene Schaltung (im Inneren der Maschine) und Wickelung, je nachdem die in den Zellen auftretende Polarisation unerheblich ist, wie beim Verkupfern, oder bedeutend, wie beim Vernickeln, Vermessingen u. dgl. Im ersteren Fall werden Schenkel, Anker und äusserer Widerstand hinter einander, im letzteren Fall parallel geschaltet; die Parallelschaltung hat den Vorzug, dass durch dieselbe ein Umschlagen der Pole der Maschine unmöglich gemacht wird (S. 1171).

Secundäre Batterien. Nach G. Planté[1]) kann man zwar die lange Dauer der Zubereitung der secundären Batterien durch wiederholten Wechsel in der Richtung des ladenden primären Stromes, durch Anwendung erhöhter Temperatur in der Flüssigkeit der Elemente, vor oder während der Wirkung des Stromes verkürzen, es hat aber immerhin praktische Schwierigkeiten, so dass er es vorzieht, die Elemente einer Art tiefer Beizung mittels mit dem halben Vol. Wasser verdünnter Salpetersäure zu unterwerfen, worin er die Elemente 24 bis 48 Stunden lässt, worauf die Zellen geleert, gut gewaschen und mit Schwefelsäure durch Zusatz von angesäuertem Wasser gefüllt werden. Dadurch wird nur sehr wenig Blei gelöst, dafür aber durch die metallische Porosität der chemischen Wirkung ein tieferes Eindringen in die Bleiplatten ermöglicht. So zubereitete Platten konnten in 8 Tagen nach 3 bis 4maligem Stromwechsel lang dauernde Entladungen liefern, wozu sonst mehrere Monate erforderlich sind.

Bei der Secundärbatterie von C. A. Faure in Paris (D. R. P. Nr. 19026) dient die Oberfläche einer Bleiplatte als leitende Elektrode; sie ist auf galvanoplastischem Wege oder mittels teigigen Niederschlages mit einem Stoff bedeckt, welcher meist Mennige, sonst aber ein anderes Bleioxyd, oder ein Bleisalz sein kann, welches unlöslich in der erregenden Flüssigkeit der Batterie ist, oder auch ein Metallsalz bezw. deren mehrere, welche im Stande sind, Elektricität in sich aufzunehmen, wie z. B. Mangan-, Nickel- und Silber-Verbindungen. Zwei derartig präparirte Bleiplatten werden behufs Verhütung der Desaggregation des Ueberzuges mit porösen Scheidewänden versehen, die aus Pergament, Filz, Tuch, Leinwand, Asbest oder dgl. bestehen können und mittels Bleinieten, Wollfäden oder auf andere geeignete Weise befestigt werden. Ein solches Paar von Blei-

1) Compt. rend. 95 S. 418.

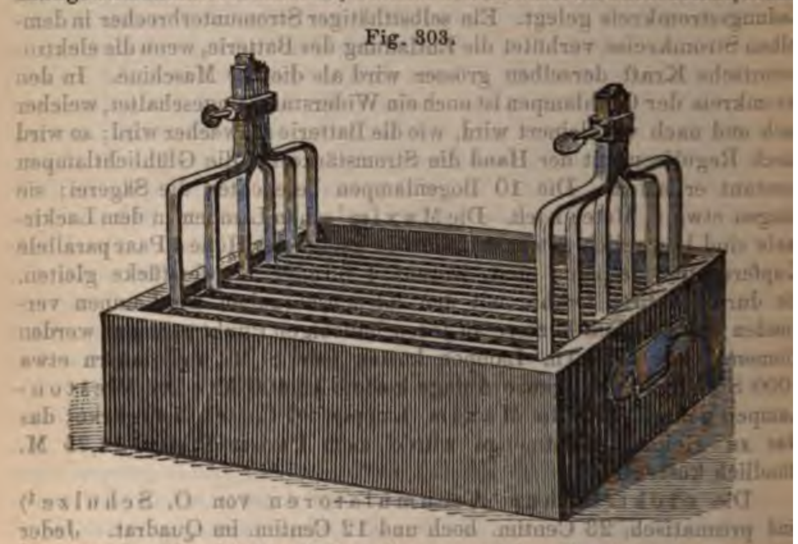
platten wird in angesäuerte Flüssigkeit, z. B. verdünnte Schwefelsäure, gesetzt und mit den Polen eines Elektricitätserzeugers verbunden. Bei Einwirkung des elektrischen Stromes bildet sich auf der einen Platte Bleisuperoxyd, auf der anderen Platte reducirtes Blei. Das in dieser Weise hergestellte Paar ist, bei einer gewissen Grenze angelangt, ein mit disponibler und transportfähiger Elektricität geladener Behälter geworden, welcher, wenn seine beiden Polplatten durch eine geschlossene Leitung verbunden werden, einen elektrischen Strom erzeugt.

N. de Kabath[1]) stellt seine Zelle aus Bleibändern von 0,1 Millim. Dicke und 1 Centim. Breite her; die eine Hälfte derselben wird gleich in der gewünschten Länge von 36 Centim. zugeschnitten, die andere Hälfte von ursprünglich 56 Centim. Länge durch Rollen zwischen cannelirten Walzen auf 36 Centim. gebracht. 180 bis 190 dieser flachen und gewellten Bänder werden abwechselnd über einander gelegt, das Ganze wird in eine dünne Bleischeide gefügt, welche an den Längsseiten offen ist und nur oben und unten die Bänder umfasst. Diese Scheide von 38 Centim. Länge, 9 Centim. Tiefe und 1 Centim. Breite hat sammt den Bändern 1 Kilogrm. Gewicht. An das eine schmale Ende wird ein Bleistreifen angesetzt. Reihen von kleinen Löchern in der Scheide gestatten in der fertigen Batterie der Flüssigkeit ungehindert herum zu strömen. 6 solcher vertikaler Zellen in einem Glasgefässe bilden die „Laboratoriumsbatterie“ von 6 Kilogrm. Gewicht, 12 Zellen von 35 Kilogrm. Gewicht die grössere sogen. „industrielle“ Batterie. Neuerdings wählte Kabath eine dauerhaftere Form: Hölzerne Tröge, innen mit Ebonit gefüttert, nehmen die Zellen auf, die entweder durch einen isolirenden Anstrich vom Holz getrennt sind und deren flache Enden zwischen Ebonitstreifen emporgehen, oder die besser paarweise in gerippte Glasplatten eingesetzt sind, wobei dann die Endbleistreifen jedes Paares an entgegengesetzten Enden angebracht sind und nach Belieben zusammengefasst werden können (Fig. 303 S. 1148). Auch diese Batterie wird zu 6 Kilogrm. und zu 25 Kilogrm. im Preise von 24 M. und 60 M. hergestellt, doch auch in einer noch grösseren Form. Diese Anordnung erlaubt, wie erwähnt, beliebige Verbindungen und ermöglicht, einzelne schadhafte Zellen mit Leichtigkeit herauszunehmen. Soll die Batterie vorbereitet und später geladen werden, so füllt man den Trog mit destillirtem Wasser unter Zusatz von 0,1 reiner Schwefelsäure und sendet einen Strom durch die Batterie, dessen Richtung man manchmal ändert, um eine vollkommene Oxydation aller Theile des Bleies zu erreichen. Dies dauert länger als das Vorbereiten der Faure'schen Batterie, ist aber sicherer und gleichmässiger. Es gibt leider kein besonderes Merkmal für das Ende der Operation. Als Elektricitätsquelle werden gewöhnlich Gramme'sche selbsterregende Dynamomaschinen verwendet, welche mit 800 Umläufen in der Minute von Gasmaschinen getrieben werden. Jede Gramme-

1) Engineering 34 S. *199; 35 S. *82; Dingl. polyt. Journ. 244 S. 202; 247 S. 432.

Maschine kann 30 Accumulatoren in 3 Gruppen zu je 10 laden. Lieg dabei die Batterie mit den erregenden Elektromagneten in einem Strom kreise, so darf die elektromotorische Kraft des ladenden Stromes nicht unter ein gewisses Minimum sinken, da sonst die Richtung des Stromes umgekehrt werden könnte, die Accumulatoren sich in den Stromerzeuge entladen und ernstliche Störungen in Leitern und Maschinen verursache könnten. Um dies zu verhüten, bringt Kabath einen einfachen selbs thätigen Stromunterbrecher an, welcher den Stromkreis unterbricht, sobal

Fig. 303.



der von der Maschine gelieferte Strom zu schwach wird. Werden da gegen die Batterie und die erregenden Elektromagnete in parallele Strom kreise gelegt, so wird in den der letzteren ein Rheostat und mittels der selben so viel Widerstand eingeschaltet, dass eine nachtheilige Erhitzung in der Maschine nicht eintritt. Eine Umkehrung der Stromrichtung kann in diesem Falle nicht eintreten, da der Entladungsstrom in den erregenden Elektromagneten dieselbe Richtung hat wie der Maschi nenstrom.

Eine grosse Beleuchtungsanlage mit dieser Sekundärbatterie ist in St. Denis von Kabath für die Compagnie d'éclairage électrique ausgeführt worden [1]. Die Compagnie des Forges et Chantiers daselbst, welche vorwiegend Eisenbahnwagen baut, be leuchtet ihre weiten Räume zur Verminderung der Feuersgefahr elektrisch. Die 60pferd. Maschine lässt 12 Pferdekr. für Beleuchtung verfügbar. Damit können nicht mehr als 10 Weston'sche Bogenlampen durch eine Weston'sche Maschine gespeist werden. Die Weston-Maschine wird daher täglich 4 Stunden benutzt, um 80 Kabath'sche Accumu-

1) Engineering 35 S. *82.

latoren, in zwei parallel geschalteten Reihen zu je 40, zu laden, die dann etwa 3 Stunden lang den Strom für 30 Maxim'sche Glühlampen liefern, welche in den Trocken- und Lackirräumen vertheilt sind. Die Bürsten der Weston-Maschine lassen sich zwar behufs Schwächung des Stromes leicht verstellen; doch musste er beim Laden der Sekundärbatterie mit Leichtigkeit noch weiter geschwächt werden können und es war ein Umschalter nöthig, der den Strom den Lampen oder der Batterie zuführen kann. Zu ersterem Zwecke wurde ein Eisendrahtwiderstand in den Ladungsstromkreis gelegt. Ein selbstthätiger Stromunterbrecher in demselben Stromkreise verhütet die Entladung der Batterie, wenn die elektromotorische Kraft derselben grösser wird als die der Maschine. In den Stromkreis der Glühlampen ist noch ein Widerstand eingeschaltet, welcher nach und nach verkleinert wird, wie die Batterie schwächer wird; so wird durch Reguliren mit der Hand die Stromstärke für die Glühlichtlampen constant erhalten. Die 10 Bogenlampen beleuchten die Sägerei; sie hängen etwa 6 Meter hoch. Die Maxim'schen Lampen in dem Lackirsaale sind beweglich gemacht, indem in geeigneter Höhe 4 Paar parallele Kupferdrähte gespannt sind, worauf T-förmige Kupferstücke gleiten, die durch isolirte Drähte mit den Klemmschrauben der Lampen verbunden sind, so dass letztere an jeden beliebigen Punkt getragen werden können. Die Maxim-Lampen kosten jede 8 M. und dauern etwa 1000 Stunden. Die ganze Anlage kostete 14 400 M. Die Weston-Lampen geben 1000, die Maxim-Lampen 90 Carcel Lichtstärke; das Gas zu gleicher Lichtmenge würde nach Pariser Preisen 14,75 M. stündlich kosten.

Die elektrischen Accumulatoren von O. Schulze[1]) sind prismatisch, 23 Centim. hoch und 12 Centim. im Quadrat. Jeder derselben besteht aus 30 neben einander in Metallklemmen aufgehängten Bleiplatten, welche vor ihrer Verwendung mit Schwefel behandelt sind. Die Röstung mit Schwefel bezweckt die Herstellung einer möglichst porösen Oberfläche. Durch einfache elektrische Behandlung des Elementes in angesäuertem Wasser wird dann der Schwefel wieder ausgeschieden und es entstehen in weiterer Folge, wie bei den bekannten Accumulatoren von Planté und Faure, die Beioxyd- bezieh. Bleischwammschichten. Das Bleigewicht eines solchen Schulze'schen Accumulators ist 8 Kilogrm. mit einer Oberfläche von 1,2 Quadratm., das Gesammtgewicht beträgt einschliesslich des hölzernen Kastens und der Füllung 10,5 Kilogrm. Der Widerstand des Elementes beträgt nur 0,005 Ohm im geladenen Zustande; derselbe wächst jedoch bei der Entladung bis etwa 0,015 Ohm. Die elektromotorische Kraft ist 2,15 Volt, die Leistungsfähigkeit ist bis jetzt 15 000 Meterkilogrm. in der Sekunde. Die Entladung kann sehr schnell erfolgen und es genügt ein einziges Element, um einen Kupferdraht von 4 Millimeter Stärke sofort zu schmelzen.

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 249.

H. Müller in Kohlscheid (D. R. P. Nr. 20 833) verwendet zur Herstellung der Polplatten seines Accumulators ein Gemenge von Kohlenstoff, namentlich in Form von Retortengraphit, und fein zertheiltem Blei oder dessen Oxyden. Diese Platten sollen entweder an Stelle von reinen oder mit Mennige überzogenen Bleiplatten oder auch in Verbindung mit jenen zur Bildung des Accumulators dienen. Die Platten können auch von einander durch zickzackförmig angeordnete Scheidewände aus irgend einem gegen Schwefelsäure genügend widerstandsfähigen porösen Material wie Gewebe von Hanf, Leinen, Wolle oder Asbest, Glaswolle u. dgl. getrennt werden.

Die Société universelle d'électricité Tommasi in Paris (D. R. P. Nr. 18 738) verwendet etwa 2 Millim. starke Bleiplatten a (Fig. 304), an denen Scheidewände b b^1 angegossen sind. Zwei solcher gleicher etagenartig zusammengefügter Körper A und A^1 sind sich gegenüber angeordnet und durch Klötze, die sie ungefähr 1 Centim. von einander entfernt halten, getrennt; sie sind in einem Gehäuse von gehärtetem Kautschuk c aufgestellt. Die hohlen Zwischenräume zwischen den Scheidewänden sind mit gewalzten Bleifolien d d^1 von ungefähr 0,1 Millim. Stärke angefüllt. Das Gehäuse c ist mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10 Wasser) angefüllt. Das Element wird alsdann wie ein gewöhnliches von Planté geladen. — Die Société générale d'électricité (Jablochkoff) in Paris will für secundäre Batterien spiralig gewundene Platten von polirtem Silber verwenden, welche in ein Gefäss tauchen, das über einer Schicht Wasser mit Oel gefüllt ist (D. R. P. Nr. 16 319).

Fig. 304.



Die Chemie der Planté- und Faure'schen Accumulatoren untersuchten J. H. Gladstone und A. Tribe[1]). Die elektromotorische Kraft von Blei und Bleisuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure ist fast 3mal so gross als die von Zink und Kupfer in derselben. Beim Laden der Planté'schen Elemente bildet sich auf der einen Bleiplatte Bleisuperoxyd, an der anderen Wasserstoff, welcher vorhandenes Bleisulfat zu schwammigem metallischem Blei reducirt, während elektrolytischer Sauerstoff das schwefelsaure Blei auch in Superoxyd überführt. In den Faure'schen Elementen zersetzt sich die Mennige mit der Schwefelsäure zunächst nach: $Pb_3O_4 + 2H_2SO_4 = PbO_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$. Wegen der Unlöslichkeit beider Verbindungen geht diese Zersetzung nur sehr langsam vor sich. Beim Laden bildet sich auch hier wieder metallisches Blei auf der einen, Bleisuperoxyd auf der anderen; hierbei wird mehr Wasserstoff zur Reduction

1) Telegraphic Journ. 10 Nr. 216 u. 226; 11 Nr. 257.

($Pb_3O_4 + 8H = 3Pb + 4H_2O$) als Sauerstoff zur Oxydation ($Pb_3O_4 + 2O = 3PbO_2$) verbraucht, so dass sich nach einiger Zeit freier Sauerstoff entwickelt. Es ergibt sich nun, dass die Ladung am vortheilhaftesten mit einem nicht zu starken Strom (etwa 6,5 Ampère) erreicht wird; der Strom wird am besten dann unterbrochen, wenn der Sauerstoff nicht mehr grösstentheils absorbirt wird. Die elektromotorische Kraft einer frisch geladenen Batterie beträgt im Durchschnitt 2,25 Volts, nach halbstündigem Stehen etwa 2,0 Volts. Als beim Entladen der äussere Widerstand 1 Ohm, der innere 0,58 Ohm betrug, sank die elektromotorische Kraft in $^3/_4$ Stunden von 2,25 auf 1,92 Volts, stieg aber nach 18 Stunden Ruhe wieder auf 1,98 Volts. Diese Erscheinung erklärt sich durch Zwischenlagerung von Bleisulfat im Superoxyd. — H. Aron[1]) bespricht die Anwendung der secundären Elemente.

Nach den Versuchen der französischen Commission[2]) mit einer Faure'schen Batterie aus 35 Elementen von je 43,7 Kilogrm. wurde zur Ladung eine mechanische Arbeit von 1,558 Pferdekraft während $22^3/_4$ Stunden erfordert. 66 Proc. dieser Arbeit wurden hierbei nutzbar gemacht, der Ueberschuss ist durch passiven Widerstand und bei der Arbeit der Erregung verbraucht. Die aufgespeicherte Arbeit von 6 382 100 Kilogrammmetern kam in ihrer äusseren Wirksamkeit bei der Speisung von 11 Maximlampen bis zu 60 Proc. zur Geltung, so dass 40 Proc. der von der dynamoelektrischen Maschine gelieferten Arbeit verloren gingen.

Die Kosten einer Glühlichtbeleuchtung mit Accumulatoren im Theater des Variétés in Paris betragen bei 2000 Stunden Brenndauer entspr. 1 070 000 Carcel-Brennstunden:

Eine 12pferdige Gasmaschine	10 650 Frcs.
Aufstellung derselben und Transmission	2 000 „
Gas- und Wasserröhren	500 „
Transport und Aufstellung der Accumulatoren	500 „
4 Siemens'sche Maschinen, Modell D² zu 2500 Frcs.	10 000 „
4 Widerstandskasten mit Umschaltern	200 „
3 Widerstandskasten	240 „
400 Meter Kabel	1 000 „
1200 Meter Leitungsdraht von 0,0015 Meter Durchmesser	240 „
100 Meter biegsame und besonders gut isolirte Kabel für die Bühne	500 „
190 Lampen mit 2,5 Carcel-Brennern zu 5 Frcs.	950 „
60 Lampen mit 1 Carcel-Brenner zu 5 Frcs.	300 „
10 Umschalter zu 10 Frcs.	100 „
20 dreiarmige Lampenträger	1 000 „
270 Accumulatoren zu 100 Frcs.	27 000 „
Anlagekosten rund	56 000 Frcs.

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. 222.
2) Compt. rend. 94 S. 600; Lumière electr. 1882 S. 230.

Tägliche Betriebskosten:

Gasverbrauch: 10,5 Kubikm. für 1 Stunde, in 22 Stunden Betriebsdauer 231 Kubikm. zu 0,30 Frcs.		69,30 Frcs.
Wasserverbrauch der Maschine: 40 Liter für 1 Stunde und Pferdekraft 10,56 Kubikm. zu 0,20 Frcs.		2,11 „
Schmieren etwa		3,00 „
Bedienung der Maschinen, Accumulatoren und Lampen		44,00 „
Betriebskosten für 1 Tag		118,41 Frcs.
Betriebskosten fürs Jahr	rund	43 000,00 „
Amortisation der Anlagekosten mit 20 Proc.		5 800 Frcs.
Erneuerung der Accumulatoren mit 50 Proc.		13 500 „
Erneuerung der 250 Lampen (viermal im Jahre)		5 000 „
Betriebskosten		43 000 „
Zusammen für 1 070 000 Carcel-Brennstunden		67 300 Frcs.

somit für die Carcel-Brennstunde 6,29 Cent oder für 1 Normalk. 0,64 Pf.

Nichtsdestoweniger ist die Verwendung der Accumulatoren von grosser Bedeutung für die Glühlichtbeleuchtung, da hierdurch ein völlig ruhiges Licht erzielt wird. Sie geben ferner die Möglichkeit die Elektricität längere Zeit aufzuspeichern, somit Kräfte auszunutzen, welche sonst nicht zu verwerthen sind.

Elektrische Maasseinheiten. Gauss und Weber, welche das elektrodynamische Maasssystem eingeführt haben, wählten als Einheit der Maasse, Länge und Zeit das Milligramm, Millimeter und die Secunde; auf Vorschlag von W. Thomson nahm die British Association statt dessen Gramm, Centimeter und Secunde an. Der internationale Congress der Elektriker[1]) in Paris stellte dem entsprechend folgende Vorschläge auf:

1) Grundeinheiten für die elektrischen Messungen sind das Centimeter, die Maasse das Gramm und die Secunde (C-G-S). 2) Die praktischen Einheiten „Ohm“ und „Volt“ behalten ihre gegenwärtige Bedeutung: 1 Ohm = 10^9 C-G-S-Einheiten, 1 Volt = 10^8 C-G-S-Einheiten. 3) Als Widerstandseinheit (Ohm) dient eine Quecksilbersäule von 1 Quadratmillim. Querschnitt bei 0° Temperatur. 4) Eine internationale Commission soll durch neue Versuche für die Praxis die Länge der Quecksilbersäule von 1 Quadratmillim. Querschnitt und 0° feststellen, deren Widerstand den Werth des Ohm darstellt. 5) „Ampère“ heisst die Intensität des Stromes, welcher durch ein Volt in ein Ohm erzeugt wird. 6) „Coulomb“ heisst die Elektricitätsmenge, die 1 Ampère in 1 Secunde gibt. 7. „Farad“ heisst die Capacität des Condensators, welcher, mit 1 Volt geladen, die Elektricitätsmenge 1 Coulomb enthält.

Diese Beschlüsse bedeuten einen Vergleich zwischen den beiden bisher benutzten, meist verbreiteten Maasssystemen, dem deutschen und dem englischen. Die von Gauss und Weber aufgestellten, namentlich für die Beziehungen zwischen Elektricität und Magnetismus und der von diesen geleisteten Arbeit vortheilhaften, absoluten (elektromagneti-

---

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 74; 247 S. 178.

schen) Maasse für Widerstand, elektromotorische Kraft und Stromstärke [1]) sind für die Praxis unbequem, theils zu gross, theils zu klein; es waren daher von der British Association durch Multiplikation derselben mit Potenzen von 10 bequemere Einheiten (Ohm und Volt) aufgestellt worden, wobei als Ausgangspunkte Centimeter, Gramm, Secunde gewählt wurden, und es hatte sich als Maass für die Stromstärke 1 Weber = $10^8 : 10^9 = 0{,}1$ absolute Einheit der Stromstärke hinzugesellt [2]). In der Verwirklichung der Einheiten hat sich der Congress den Vorzügen der von Werner Siemens i. J. 1860 in Vorschlag gebrachten, seitdem weit verbreiteten Siemens-Einheit (S.-E.) des Widerstandes nicht verschlossen, als welche der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillim. Querschnitt angenommen worden ist.

R. Clausius [3]) empfiehlt auch noch eine magnetische Einheit einzuführen, welche mit „Weber" benannt werden soll. Darnach lässt sich das praktische Maasssystem (Gramm, Centimeter und Secunde = g, c und s) folgendermaassen schreiben:

$$\begin{aligned}
\text{Weber} &= g^{1/2}\, c^{3/2}\, s^{-1} \,.\, 10^8 \\
\text{Coulomb} &= g^{1/2}\, c^{1/2} \,.\, 10^{-1} \\
\text{Ampère} &= g^{1/2}\, c^{1/2}\, s^{-1} \,.\, 10^{-1} \\
\text{Volt} &= g^{1/2}\, c^{3/2}\, s^{-2} \,.\, 10^8 \\
\text{Ohm} &= c s^{-1} \,.\, 10^9 \\
\text{Farad} &= c^{-1}\, s^2 \,.\, 10^{-9}
\end{aligned}$$

C. Wilhelm Siemens schlägt in seinem am 23. August 1882 gehaltenen, bereits S. 213 erwähnten Vortrage zur Vervollständigung obiger Angaben noch eine andere Einheit vor, nämlich die Einheit der Kraft, welche mit „Watt" bezeichnet werden soll; sie ist das Produkt aus 1 Ampère und 1 Volt; es ist dann „1 Horsepower" = 746 Watt und „1 cheval de vapeur" = 735 Watt.

G. Schmidt [4]) vergleicht die elektrischen mit den Wasserströmen. In der Elektrodynamik ist die Längeneinheit $l = 0{,}01$ Meter; die Kraft-

1) Danach übt ein Strom von der Stärke 1 in einem Leiter von der Länge 1 auf den Magnetismus 1 in der Entfernung 1 (oder kürzer an einem Orte des Leiters, wo die magnetische Kraft 1 herrscht) die Kraft 1 aus; die Einheit der elektromotorischen Kraft wird in einem geradlinigen Leiter von der Länge 1 an einem Orte, wo die magnetische Kraft 1 herrscht, inducirt, wenn dieser Leiter mit der Geschwindigkeit 1 senkrecht zu der durch den Leiter und den die magnetische Kraft 1 hervorrufenden Magnetismus gelegten Ebene bewegt wird. Beim Widerstande 1 entsteht in der Leitung durch die elektromotorische Kraft 1 der Strom 1. Die Einheit der Elektricitätmenge bewegt sich in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Leiters hindurch, worin der Strom 1 fliesst. Einheit der Capacität hat derjenige Condensator, welcher, von der elektromotorischen Kraft 1 geladen, die Elektricitätmenge 1 enthält.

2) Diese Einheit war 10mal so gross als die von Weber selbst angewendete und in Deutschland unter seinem Namen gebräuchliche Einheit. Zur Verhütung der daraus entspringenden Verwirrung wurde die Stromstärkeeinheit jetzt „Ampère" benannt.

3) Annal. der Physik 16 S. 529; 17 S. 713.

4) Sitzungsber. der Wiener Akademie 1882; gef. einges. Sonderabdruck.

einheit $\varkappa$, das *dyn*, jene Kraft, welche der Masse von 1 Kubikcentim. Wasser die Beschleunigung $l = 1$ Centim. ertheilt, bezogen auf di Secunde mittlerer Sonnenzeit; die Arbeitseinheit α, das Centimeter-*dyn* (= Erg) jene Arbeit, welche die Krafteinheit $\varkappa$ auf der Wegeinheit verrichtet und die Effectseinheit jene Arbeit, welche die Krafteinheit bei einer Geschwindigkeit $= l$ in der Secunde verrichtet. Daher ist unter $g = 9{,}808$ die Beschleunigung der Schwere verstanden: 1 Mete $= 10^2 l$, ferner 1 Kilogrm. $= 10^3 \times 100 g\,\varkappa = 10^5 g$ *dyn*, 1 Meterkilogrm $= 10^7 g\;\alpha$ und umgekehrt $l = 10^{-2}$ Meter, $\varkappa = \frac{10^{-5}}{g}$ Kilogramm

$\alpha = \frac{10^{-7}}{g}$ Meterkilogramm.

Es ist daher gemäss der Bestimmungen des Congresses: das Volt = Einheit der elektromotorischen Kraft $= 10^8 l = 10^6$ Meter, das Ampère = Einheit der Stromstärken $= 10^{-1}\,\varkappa = \frac{10^{-6}}{g}$ Kilogramm in der Secunde, das Ohm = Einheit des Widerstandes oder der reducirten Längen $= 10^9 \frac{l}{\varkappa} = \frac{10^7}{10^{-5}} g = 10^{12} g$ Meter für die Stromstärke von 1 Kilogrm. Ist z. B. die elektromotorische Kraft $H = 60$ Volt, der Widerstand $\lambda = 5$ Ohm, also die Stromstärke $J = \frac{H}{\lambda} = 12$ Ampère, so sind die reducirten Grössen $H_1 = 60 \times 10^6$ Meter, $\lambda_1 = 5 \times 10^{12} g$ Meter für 1 Kilogrm., $I_1 = \frac{H_1}{\lambda_1} = \frac{12}{10^6 g}$ Kilogrm. in der Secunde und somit der Effect

$$E = J_1\,H_1 = \frac{12}{10^6 g} \times 60 \,.\, 10^6 = \frac{720}{g}$$

= 73,5 Meterkilogramm in der Secunde oder nahe eine Pferdestärke. Auch ist

$$E = J_1^2 \lambda_1 = \left(\frac{12}{10^6 g}\right)^2 \times 5 \times 10^{12} g = \frac{12 \times 12 \times 5}{g} = 73\,.\,5^{\text{mk}}$$

Werden allgemein H, J und λ in Volt, Ampère und Ohm ausgedrückt, so ist E in Meterkilogramm für die Secunde:

$$E = \frac{J \times 10^{-6}}{g} \times H \times 10^6 = \frac{JH}{g}$$

$$\text{oder } E = \left(J \times \frac{10^{-6}}{g}\right)^2 (\lambda \times 10^{12} g) = \frac{J^2 \lambda}{g},$$

Diesen letzteren schon bekannten Beziehungen wird allerdings auch Genüge geleistet, wenn man

$$1 \text{ Volt} = 10^6 n \text{ Meter},$$

$$1 \text{ Ampère} = \frac{10^{-6}}{ng} \text{ Kilogramm},$$

$$1 \text{ Ohm} = 10^{12} n^2 g \text{ Meter für 1 Kilogrm.}$$

und n beliebig, z. B. $n = 10^{-6}$ setzt, womit sehr einfach

$$1 \text{ Volt} = 1 \text{ Meter}$$
$$1 \text{ Ampère} = \frac{1}{g} \text{ Kilogramm}$$
$$1 \text{ Ohm} = g \text{ Meter für } 1^k$$

folgt; dann wären aber die Beziehungen zu den elektrischen Einheiten nicht die vom Congress vorgeschriebenen, sondern sie wären

$$1 \text{ Volt} = 10^2 l \text{ statt } 10^8 l,$$
$$1 \text{ Ampère} = 10^5 \varkappa \text{ statt } 10^{-1} \varkappa,$$
$$1 \text{ Ohm} = 10^{-3} \frac{l}{\varkappa} \text{ statt } 10^9 \frac{l}{\varkappa}$$

d. h. das Volt wäre 10^6mal kleiner, das Ampère 10^6mal grösser, das Ohm aber 10^{12}mal kleiner als früher.

Nach dem Bericht von Ludewig[1]) über die im Oktober 1882 in Paris zusammengetretene elektrische Conferenz lag das Hauptgewicht der Arbeiten in der Commission, welche durch erneute Untersuchungen für die Praxis die Länge einer Quecksilbersäule von 1 Quadratmillim. Querschnitt bei 0⁰ bestimmen sollte, welche den **Widerstandswerth von 1 Ohm** darstellt. Es wäre von grosser Bedeutung, wenn dieser Werth von 1 Ohm in Quecksilber oder auch in irgend einem anderen Metall so genau dargestellt und erhalten werden könnte, dass ein Zweifel an der Richtigkeit des Normalmaasses als ausgeschlossen zu betrachten wäre. Der unter dem Namen „Ohm" in der Wissenschaft eingeführte elektrische Widerstandswerth ist ein Begriff, welcher dem Bestreben zu verdanken ist, auch die elektrischen Einheiten (d. h. der elektromotorischen Kraft, des Leitungswiderstandes, der Menge u. s. w.) auf ein absolutes Maass zurückzuführen, wie beispielsweise die neuen Längen-, Maass- und Gewichtseinheiten (Meter, Liter, Gramm) auf den Erdmeridianquadranten von Paris zurückgeführt sind. Wie nun aber England für das praktische Leben noch immer bei seinen veralteten Maassen und Gewichten u. dgl. beharrt (S. 214), so wird man es auch den nicht englischen Völkern und Staaten nicht verargen können, wenn sie nicht ohne zwingende Gründe und namentlich nicht ohne sichere Grundlage die bisher bei ihnen eingebürgerten elektrischen Maasseinheiten durch die zuerst in England auf Grund von Versuchen einer von der British Association im Anfange der 60er Jahre ins Leben gerufenen Commission in die Praxis eingeführten sogen. absoluten elektrischen Maasseinheiten zu ersetzen geneigt sind. Wurden doch die auf die Maasseinheiten bezüglichen oben erwähnten Beschlüsse des Congresses von 1881 nicht gefasst, ohne dass die Minorität und namentlich die deutschen Vertreter die Vorzüglichkeit der Siemens'schen Widerstandseinheit hervorgehoben und deren Annahme nachdrücklich befürwortet hatten; auch sind diese Beschlüsse bisher noch von keiner Regierung genehmigt worden und es kann eine Annahme derselben ebenso wenig aus der blossen Beschickung der Conferenz von 1882 gefolgert

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. 404 und 459.

werden. Gegen die sofortige Einführung des „Ohm"-Widerstandes spricht namentlich der Umstand, dass derselbe überhaupt noch nicht zweifellos dargestellt und bestimmt worden ist und daher noch keineswegs als eine gesunde, praktische Grundlage für ein allgemeines Maasssystem angesehen werden kann. Die Erklärung des Ohm ist allerdings für den Sachverständigen vollständig klar und richtig; leider aber besteht bis jetzt noch keine Kraftquelle von dem unveränderlichen Werthe „1 Volt", kein unveränderlicher Strom gleich „1 Ampère" und ebenso wenig ist der Widerstand gleich „1 Ohm" bekannt. Es bedarf der feinsten und schwierigsten physikalischen Experimente, der sorgfältigsten Ausmessung und Wägung aller dabei zur Anwendung kommenden Vorrichtungen u. a., um nach den theoretischen Relationen praktisch brauchbare Werthe zu ermitteln und darzustellen. G. Wiedemann[1]) hat nachgewiesen, dass jede der bisher zur Bestimmung des Ohm angewendeten Methoden ihre besonderen Schwierigkeiten bietet und ihre eigenthümlichen Fehlerquellen enthält. Daher weichen auch die auf den verschiedenen Wegen gefundenen Werthe noch ziemlich erheblich von einander ab, wie dies aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht:

	A	B
Nach Fr. Weber in Zürich	1,0471	0,9550
W. Weber in Göttingen	1,0546	0,9482
H. A. Rowland in Baltimore . .	1,0575	0,9456
F. Kohlrausch in Würzburg . .	1,0593	0,9440
H. Weber in Braunschweig . . .	1,0611	0,9424
Lord Rayleigh in Cambridge . .	1,0624	0,9412

Die Zahlen der Spalte A geben an, welche Länge eine Quecksilbersäule in Meter von 1 Quadratmillim. Querschnitt bei 0° Temperatur den Widerstand von 1 Ohm darstellen, während die Zahlen der Spalte B den Widerstand einer Siemens-Einheit in Ohm geben. Es bestehen hiernach in dem Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungen noch Unterschiede von 15,3 Millim., und es wurde in den Berathungen der Commission anerkannt, dass diese Unterschiede noch zu bedeutend wären, um schon jetzt einen endgültigen Werth für das „Ohm" in Vorschlag zu bringen. Aber es wurde mit Recht auch nicht für zweckmässig gehalten vorbehaltlich fernerer Berichtigungen einen einstweiligen Werth anzunehmen, weil es später ungemein schwierig und mit vielen Unbequemlichkeiten verbunden sein würde, den richtigen Werth, wenn einmal ermittelt und festgestellt, in die Praxis einzuführen, nachdem diese schon einen abweichenden provisorischen Werth angenommen hätte. Es herrschte darüber Uebereinstimmung, dass der Zeitpunkt für eine endgültige Festsetzung als gekommen zu erachten sein würde, wenn die Verschiedenheit der Einzelbestimmungen nicht mehr als 1 Millim., also 0,001 betragen würde. Eine solche Unsicherheit wurde für das elektrische Maass um so weniger für schädlich erachtet, als ja auch selbst

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. 260.

das Normalmeter nicht vollkommen der theoretischen Definition entspricht.

Siemens und Halske[1]) haben umfassende Versuche über die Quecksilberwiderstandseinheit ausgeführt, nach denen sich folgendes Verhältniss zwischen Siemens-Einheiten (S.-E. = 1 Meter Quecksilber von 1 Quadratmillim. Querschnitt) und Ohm ergibt: 1 Ohm = 1,0615 S.-E; 1 Ohm (Brit. Ass.) = 0,9885 Ohm; 1 Ohm (Brit. Ass.) = 1,0493 S.-E. Nach Angabe derselben schlägt 1 Ampère in 1 Stunde 3,96 Grm. Silber in einer Zelle nieder. — Nach den Versuchen von E. Dorn[2]) ist 1 S.-E. = 0,94825 . 10^{10} Millim.-Sec.

E. Kittler[3]) untersuchte die elektromotorische Kraft des meist als Einheit gewählten Daniell'schen Elementes. Ein normales Element hat die Zusammensetzung: Amalgamirtes, chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure von 1,075 spec. Gew. bei 18° und chemisch reines Kupfer in einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer von 1,19 bis 1,20 spec. Gew.; die freie Spannung dieses Normalelementes beträgt 1,195 Volts. Daniell'sche Elemente mit Thoncylinder und gewöhnlichem Zink und Kupferblech ergeben höchstens 1,14 Volts, meist aber nur 1,13 bis 1,10 Volts und darunter.

Elektrische Beleuchtung. Der Vorstand der Society of Telegraph Engineers and of Electricians[4]) hat auf Grund des Berichtes eines dazu ernannten besonderen Ausschusses eine Reihe von Regeln aufgestellt, welche bei Anlagen für elektrische Beleuchtung zu beobachten sind, namentlich behufs der Verhütung von Feuersgefahr, welche bei dieser Beleuchtung wie bei jeder künstlichen Beleuchtung vorhanden ist. Die bei solchen Anlagen vorhandenen, meist unsichtbaren Gefahren entspringen hauptsächlich Stromabzweigungen durch unbeabsichtigte Nebenschlüsse, übergrossem Widerstand in den Leitern, schlechten Verbindungen; sie sind nur durch Messungen der Ströme, welche gewöhnlich oder beim Messen in der Leitung vorhanden sind, mittels besonderer Messinstrumente aufzufinden. Nackte Drähte sollten nur an beständig offen vor Augen liegenden Stellen verwendet werden, weil sie Anlass zu kurzen Nebenschlüssen und plötzlicher Erhitzung geben. Als Hauptfeinde, gegen die man zu kämpfen hat, sind Feuchtigkeit und unvorsichtige Benutzung der Erde als Theil der Leitung zu bezeichnen; die Feuchtigkeit führt zu Stromverlusten und zu Zerstörung des Leiters durch elektrolytische Wirkung. Bezüglich der Dynamomaschine und des Maschinenraumes fordern die Regeln namentlich gute Isolirung womöglich der ganzen Maschine und gute Isolirung, sichere Befestigung und deutliche Bezeichnung (Numerirung) der verschiedenen Leiter. In Bezug auf die Leitungen wird zunächst hervorgehoben, dass die vorhandenen Umschalter keinen Anlass zu Lichtbogen-

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. *408.
2) Annal. der Physik 17 S. 787.
3) Annal. der Physik 17 S. 865.
4) Chemic. News 46 S. 7.

bildung oder Erhitzung geben dürfen, auch auf Schieber oder anderen unverbrennlichen Unterlagen befindlich sein sollten. Sicherheitsdrähte aus leicht schmelzbarem Metall in unverbrennbaren Gehäusen sollten das Auftreten zu grosser Stromstärken und eine zu grosse Erhitzung verhüten. Ueberall ist ferner der Leitung der nöthige Querschnitt zu geben, dass nirgends eine Erwärmung über 66° auftritt. Gas- und Wasserleitungsröhren sind nicht als Theile der Stromleitung zu benutzen. Die Verbindungsstellen sind sehr gut auszuführen. Die Leitungen, namentlich auch die unterirdischen, sind gegen Beschädigung von aussen zu schützen. An Bogenlichtern sind Glasglocken in Netzwerk nöthig, zum Schutz beim Abspringen von glühenden Kohlenstücken und Funken. Die Laternen und alle Theile, welche angegriffen werden müssen, sind gegen die Leitung zu isoliren. Leitungen und Zubehör sind so anzuordnen, dass Personen nirgends Schlägen von Wechselströmen über 60 Volt ausgesetzt sind, und nirgends sollte zwischen zwei Punkten in demselben Zimmer eine Potentialdifferenz über 200 Volt vorhanden sein. Jedes Haus, worin die Potentialdifferenz 200 Volt übersteigt, ist mit einem Ausschalter zu versehen, welcher eine sofortige Ausrückung gestattet [1]).

Die Beleuchtung mit den gewöhnlichen elektrischen Lampen eignet sich namentlich für grössere Räume und Plätze, kommt daher für die chemische Industrie weniger in Betracht, so dass bez. der Construktion derselben auf die genannten Quellen [2]) verwiesen werden kann. Als bemerkenswerthe Neuerung ist nur noch zu erwähnen, dass man statt der matten Glaskugeln aus gesponnenem Glase hergestellte Umhüllungen mit bestem Erfolg versucht hat, welche wenig Licht absorbiren und gute Wirkung erzielen.

Die Herstellung reiner, von Aschentheilen freier Kohle für elektrische Beleuchtung kann geschehen durch Behandlung der fein zertheilten Kohle mit trockenem Chlorgas bei heller Rothglühhitze, wobei nach Jacquelain [3]) Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, sowie die Alkalien und Metalloxyde als Chloride verflüchtigt werden, während der in der Kohle vorhandene Wasserstoff als Salzsäure entweicht. Erleichtert wird das Verfahren bei Verarbeitung grösserer Mengen dadurch, dass man das trockene Chlor auf die in dünne prismatische Stücke zerschnittene Retortenkohle 30 Stunden lang einwirken lässt und dabei die Temperatur auf helle Weissglut steigert. Um dann die dadurch porös gewordene Kohle wieder dicht, leitungsfähig und schwer verbrennlich zu machen, leitet man über die glühenden Kohlenstücke langsam die Dämpfe von schwerem Theeröl, wodurch innerhalb der Kohle eine Abscheidung von Kohlenstoff stattfindet. Werden die Kohlenstäbchen mit schmelzendem Natron behandelt, so werden Kieselsäure und Thonerde als Natriumsilicat und Natriumaluminat gelöst und durch nach-

1) Vergl. Engineer 54 S. 42; Dingl. polyt. Journ. 245 S. 256.
2) Dingl. polyt. Journ. 249 S. 140; 246 S. *175, *270 und *461.
3) Compt. rend. 94 S. 873.

folgendes Waschen mit heissem destillirtem Wasser entfernt. Eisenoxyd und die übrigen Aschenbestandtheile werden dann durch Behandeln mit Salzsäure und nachfolgendem Waschen mit reinem Wasser ausgezogen. Als einfachste Reinigung empfiehlt Jacquelain die Retortenkohle 2 bis 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnte Fluorwasserstoffsäure zu legen, dann gut auszuwaschen und bei hoher Temperatur in feuerfesten Röhren einige Stunden hindurch langsam Theeröldämpfe darüber zu leiten.

Für die Dreher'sche Brauerei zu Klein-Schwechat hat die Firma Siemens u. Halske die Beleuchtung der Lagerkeller und Restauration durch 36 Differentiallampen, welche durch eine Wechselstrommaschine gespeist werden, eingerichtet; die Anlage wird gelobt [1].

Kosten der elektrischen Beleuchtung. Auf die Berichte von Bahnhofsbeleuchtungen [2] kann nur verwiesen werden. — Die Beleuchtung der Leipzigerstrasse in Berlin ergab nach v. Hefner-Alteneck [3], dass die auf die gleiche Bodenfläche entfallende Lichtstärke bei den Gasbeleuchtungen mit Regenerativbrennern, Lacarrière'- und Bray'schen Brennern 360, 315 u. 315 Normalkerzen, bei der elektrischen etwa 880 Normalkerzen betrug. Bei einem Gaspreis von 13,3 Pf. kostet die Beleuchtung der gleichgrossen Fläche mit

Regenerativbrennern	32 Pfennige
Lacarrière	48
Bray	48
Elektrisch von Siemens u. Halske	38

Versuche in Strassburg [4]) mit Differentiallampen von Siemens und Halske und Edison'schen Glühlichtlampen ergaben für die Zeit vom 5. Januar bis 5. Juli mit Berücksichtigung der Verzinsung und Amortisation des Anlagekapitales folgende Aufstellung:

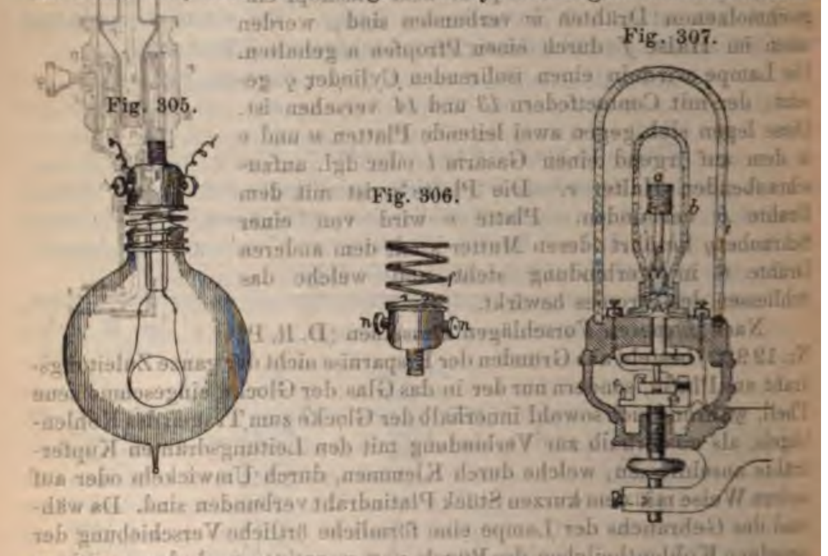
Kosten für die Brennstunde und Lampe			bez. Normalkerzenstärke
	Normalkerzen	Pf.	Pf.
1 Differentiallampe . . .	1200	64,64	0,0539
1 Differentiallampe . . .	350	30,78	0,0879
1 Differentiallampe . . .	150	18,44	0,1229
1 Glühlichtlampe	16	2,37	0,1481
1 Glühlichtlampe	8	1,19	0,1488
1 Gasflamme	12	2,13	0,1775

Für die Gasflamme wurde ein stündlicher Verbrauch von 120 Liter für die Flamme und Stunde zum Preise von 16 Pf. für 1 Kubikm. zu Grunde gelegt.

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1882 S. *324.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 184; 247 S. 265; Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 250.
3) Elektrotechn. Zeitschrift 1882 S. 449.
4) Centralbl. der Bauverwalt. 1882 S. 408.

Glühlicht, Incandescenzlampen. Die zur Beleuchtung des Savoy-Theaters in London[1]) verwendete Swan'sche Lampe (Fig. 305 u. 306) besteht äusserlich ganz aus Glas; nur zwei mit den Enden der Kohlenfäden leitend verbundene Platinhäkchen treten am unteren Ende des Halses vor; die äusserst einfache Weise, in der dieselben mit dem Lampenträger verbunden werden, ist aus Fig. 306 zu ersehen: Ein kleiner cylindrischer Ebonitknopf, welcher mittels der unten an ihm befindlichen Schraube an den Träger oder selbst an eine gewöhnliche Gaslampe anstatt des Brenners derselben angeschraubt werden kann, besitzt oben zwei vorstehende Platinhäkchen, welche mit den Klemmschrauben *n* in leitender Verbindung stehen und in die Häkchen oder Augen an der Glasglocke eingehängt werden, wobei der gute elektrische und mechanische Contact durch die messingene Spiralfeder *f* hergestellt und erhalten wird, welche sich an die Schulter der Glasglocke anlegt.

Th. A. Edison (D. R. P. Nr. 14058) stellt bei seinen neuen Lampen den Brenner *a* (Fig. 307) aus einer Spirale, einem Draht o. dgl. aus Platin her, welches mit Magnesiumoxyd überzogen und in eine luft-


Fig. 305. Fig. 306. Fig. 307.

leere Glasglocke *b* eingeschlossen ist. Zur Regulirung benutzt er die vom Brenner entwickelte Hitze, indem die Luft, welche in dem die eigentliche Lampe *b* umgebenden Gefässe *i* enthalten ist, wenn sie durch die Hitze ausgedehnt wird, auf eine elastische Kammer *l* wirken soll, die dann durch Oeffnen eines Federcontactes c den Strom nach dem Brenner so lange unterbricht, bis die Temperatur desselben wieder entsprechend

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 205.

gesunken ist. Als Leitung dienen zwei Hauptconductoren, nämlich ein in die Erde gelegtes Rohr und ein in dieses Rohr gelegtes Kabel; durch Zweigrohre werden einzelne Drähte nach den Verwendungsstellen abgezweigt.

Derselbe (D. R. P. Nr. 15602) stellt in Incandescenzlampen die Glaskugel *b* (Fig. 308) mit Rohr *c* und dem Glaskopfe *d*, welcher den weissglühenden Körper *a* trägt, getrennt von einander her, vereinigt sie erst nach Einsetzung des Körpers *a* mit seinen Klemmen *h* und den Leitungsdrähten *w* in den Glaskopf *d* durch Zusammenschmelzen an der Erweiterung *e* des letzteren. Hierauf wird durch ein an der Glaskugel ausgezogenes Rohr mittels Luftpumpe die Glaskugel *b* luftleer gemacht und sodann das Rohr dicht an der Luftpumpe zugeschmolzen. Dicht über der Kugeloberfläche bei *l* wird das Rohr nochmals zugeschmolzen, dann oberhalb *l* abgebrochen und die Bruchstelle verschmolzen. Die Zuführungsdrähte *1* und *2*, welche mit den bei *p* in dem Glaskopf eingeschmolzenen Drähten *w* verbunden sind, werden unten im Halse *f* durch einen Pfropfen *n* gehalten. Die Lampe wird in einen isolirenden Cylinder *q* gesetzt, der mit Contactfedern *13* und *14* versehen ist. Diese legen sich gegen zwei leitende Platten *u* und *v* in dem auf irgend einen Gasarm *t* oder dgl. aufzuschraubenden Halter *r*. Die Platte *u* ist mit dem Drahte *5* verbunden. Platte *v* wird von einer Schraube *y* berührt, deren Mutter *s* mit dem anderen Drahte *6* in Verbindung steht und welche das Schliessen des Stromes bewirkt.

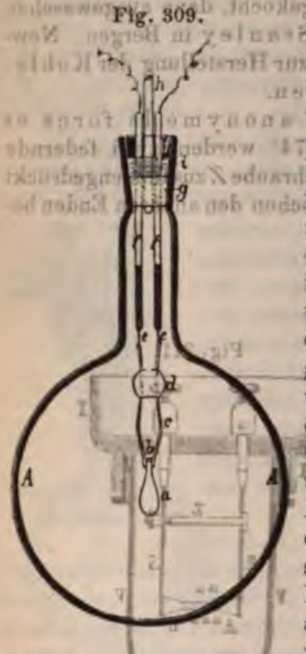
Fig. 308.

Nach ferneren Vorschlägen Desselben (D. R. P. Nr. 19922) besteht aus Gründen der Ersparniss nicht der ganze Zuleitungsdraht aus Platin, sondern nur der in das Glas der Glocke eingeschmolzene Theil, während sich sowohl innerhalb der Glocke zum Tragen des Kohlenbügels, als ausserhalb zur Verbindung mit den Leitungsdrähten Kupferdrähte anschliessen, welche durch Klemmen, durch Umwickeln oder auf andere Weise mit dem kurzen Stück Platindraht verbunden sind. Da während des Gebrauchs der Lampe eine förmliche örtliche Verschiebung der einzelnen Kohlentheilchen des Bügels vom negativen nach dem positiven Ende desselben stattfinden soll, so verwendet er entweder von vornherein Kohlen, die am negativen Ende stärker sind und nach dem positiven Ende zu schwächer werden, oder er benutzt Kohlenbügel, die bereits durch den Gebrauch derartig in ihrem Querschnitt verändert sind und nimmt das bisherige positive Ende als negatives und umgekehrt. Die Ablagerung von Kohlenpartikelchen auf der Innenwand der Lampenglocke soll durch Anbringung eines permanenten Magnetes ausserhalb der Glocke vermieden werden. Um eine erlöschende Lampe sofort durch

eine andere automatisch zu ersetzen, werden je zwei oder mehrere Lampe in ebenso viele Parallelstromkreise geschaltet, und durch den Anke eines beim Erlöschen einer Lampe in Thätigkeit gesetzten Elektromagnete wird sofort der Strom von der erlöschten in eine der anderen parallel ge schalteten Lampen geleitet.

Nach St. G. Lane-Fox in London (D. R. P. Nr. 18198) wir der in die mittels Quecksilberluftpumpe luftleer gemachte Glocke A (Fig. 309) eingeschlossene Leuchtsteg *a* von zwei Stahldrahtfedern *c* ge halten, und zwischen seine Enden ist ein isolirender Körper *b* geklemmt Die Federn *c*, welche sich an die Platindrähte *e* anschliessen, erhalte ihre Spannung durch einen Porzellanschiebe *d*, welcher, wenn er in die passende Stellun gebracht ist, mit ihnen durch Borax ver kittet werden kann. Die Drähte *e* sind i Glasröhren *f* eingeschmolzen, welche, mi Quecksilber gefüllt, durch dieses die leitend Verbindung mit den Zuführungsdrähten ver mitteln. Diese Röhren und noch ein Rohr *h* zum Evacuiren gehen gemeinschaftlich durcl den konischen Pfropfen *g* hindurch, welche im Lampenhals durch eine Schicht Gyps *i* und eine Schicht *j* von Schiffsleim abge dichtet ist. Die Kohlenbügel werden her gestellt, indem um ein entsprechend geform tes Stück Koks, in welches eine Messerkling eingesetzt ist, Bindfaden mehrfach gewunden und durch Draht befestigt wird. Das so umwundene Stück Koks wird dann unter Luftabschluss starker Hitze ausgesetzt, so dass der Bindfaden verkohlt. Beim Zu- sammenziehen des letzteren (infolge der Hitze) reissen die einzelnen Windungen alle an derselben Stelle und zwar da, wo sie mit der Messerschneide in Berührung sind.

Fig. 309.



Auf diese Weise erhält man lauter einzelne Bügel von gleicher Grösse und Gestalt. Die Bügel werden hierauf in einem Gefäss mit flüssigem Kohlenwasserstoff elektrisch erhitzt, damit sich feine Kohlentheilchen darauf niederschlagen.

Nach ferneren Vorschlägen Desselben (D. R. P. Nr. 18217) werden die Platindrähte *g* (Fig. 310, S. 1163), welche die Verbindung zwischen den kupfernen Zuleitungsdrähten *f f* und dem weissglühenden Leiter *i* bilden, in die Cylinder *n n* aus Bleiglas eingeschmolzen und reichen mit ihrem oberen Ende in die Röhren *b b* hinein, welche Quecksilber ent halten und in welche die Leitungsdrähte *f f* hineinragen. Ueber das untere Ende jedes Platindrahtes *g g* wird ein Cylinder *h* von Kohle oder Graphit geschoben, in dessen untere Bohrung die Enden des Leiters *i* so

weit eingesteckt werden, dass sie mit den Platindrähten $g\,g$ sich berühren. Die Platindrähte sowie die Enden des Leiters i werden mit den Cylindern h durch chinesische Tusche verkittet, und zwar wird diese wie bei $k\,k$ um die Enden des Leiters i verstrichen. Die Röhren $b\,b$ haben Ausbauchungen $b^1\,b^1$ zu dem Zwecke, der Luft beim Einfüllen des Quecksilbers ein besseres Entweichen zu gestatten. Ueber das Quecksilber wird dann in den Glaskörper c Baumwolle gestopft und das Ganze mit Gyps e abgeschlossen. Der Ballon a wird durch ein bei l abgeschmolzenes Rohr evacuirt. Die Leiter i werden aus französischen Gräsern wie z. B. Andropogon oder Chrysopogon gryllus u. dgl. hergestellt, welche in Aetzkali oder Aetznatron gekocht, dann ausgewaschen und schliesslich carbonisirt werden. — W. Stanley in Bergen, New-Jersey (Engl. P. 1882 Nr. 2260) empfiehlt zur Herstellung der Kohlefäden namentlich das Haar von Chinesen.

Bei der Glühlichtlampe der Société anonyme la force et la lumière in Paris (D. R. P. Nr. 17974) werden zwei federnde Contactstücke R und S (Fig. 311) durch eine Schraube Z zusammengedrückt und halten unter entsprechendem Druck zwischen den an ihren Enden be-

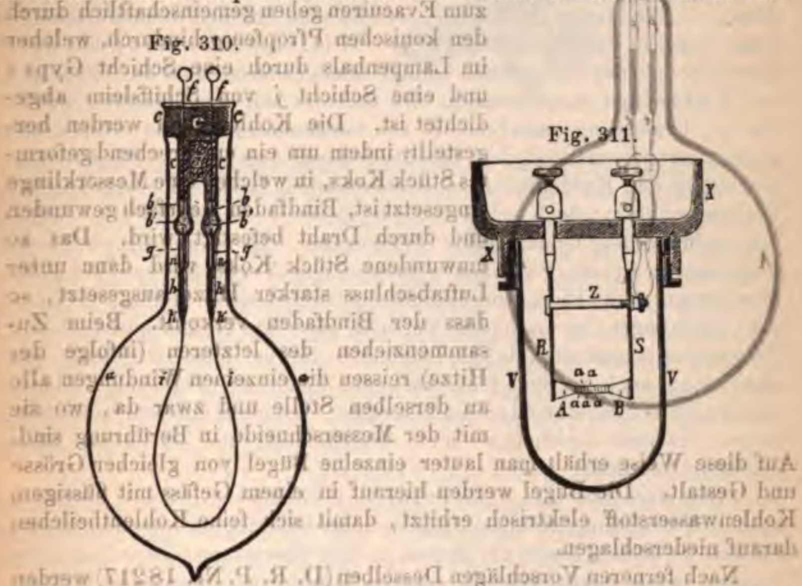


Fig. 310.

Fig. 311.

festigten Kohlenprismen A und B die einzelnen Scheiben a des Conductors, die aus Graphit, Retortenkohle oder dergl. hergestellt sind. Der Druck darf weder so stark sein, dass die Theile a zerdrückt werden, noch auch so gering, dass zwischen den einzelnen Theilen sich Lichtbogen bilden könnten. V ist die Glasglocke, die in dem Halter X luftdicht befestigt ist.

Werdermann (Franz, P.) will statt der Kohlefäden für In-candescenzlampen Silicium verwenden, damit kein Vacuum erforder-lich ist.

Temperatur des Glases der elektrischen Glüh-lampen. W. Dietrich[1]) in Stuttgart führte diesbezügliche Messunge mittels eines kleinen Eisen-Platin-Thermoelementes aus, welches sic möglichst innig an die Form der Lampe anschloss. Er fand für ein Lampe System Lane Fox bei einer Stromstärke von 1,70 Ampère un einem Widerstande von 22 Ohm am Scheitel der Lampe 83°, am grösste Durchmesser, gemessen in der Ebene des Kohlenbügels 128°, am grösste Durchmesser senkrecht zur Ebene des Kohlenbügels 130°. Für ein Swan-Lampe wurde bei 0,95 Ampère und 55 Ohm in der Nähe de zugeschmolzenen Spitze 179° Temperatur beobachtet.

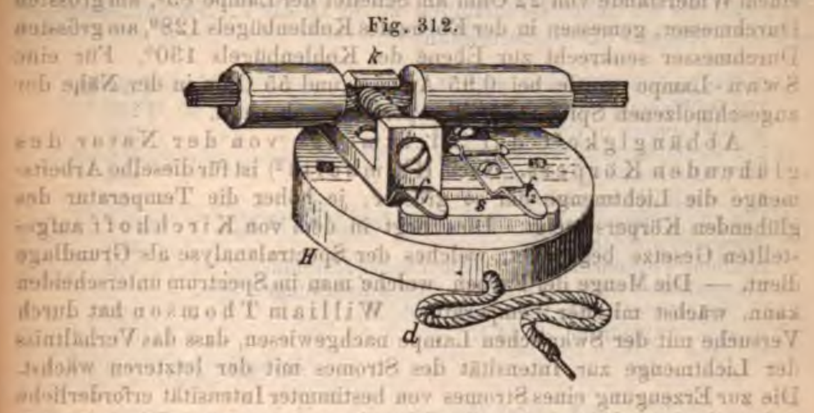
Abhängigkeit der Lichtmenge von der Natur de glühenden Körpers. Nach Helmholtz[2]) ist für dieselbe Arbeit menge die Lichtmenge um so grösser, je höher die Temperatur de glühenden Körpers steigt. Dies liegt in dem von Kirchhoff aufg stellten Gesetze begründet, welches der Spectralanalyse als Grundlag dient. — Die Menge der Farben, welche man im Spectrum unterscheide kann, wächst mit der Temperatur. William Thomson hat durc Versuche mit der Swan'schen Lampe nachgewiesen, dass das Verhältni der Lichtmenge zur Intensität des Stromes mit der letzteren wächs Die zur Erzeugung eines Stromes von bestimmter Intensität erforderlich Arbeit ist proportional dem Quadrate dieser Intensität. Die Intensit des durch den Kohlenfaden einer Swan'schen Lampe hervorgebrachte Lichtes wächst jedoch schneller, als dieses Gesetz angibt; sie wäch proportional dem Quadrate der Temperatur. Es scheint also bei hohe Temperatur in der Swan'schen Lampe eine Verflüchtigung der Kohl einzutreten; beim Platin und Iridium findet dies sicher statt. Der Volta sche Lichtbogen hat nun den Vortheil, dass die Kohlenspitzen höher Temperatur annehmen als der leuchtende Körper beim Glühlichte; ma sieht denn auch in der That, dass das Licht des Volta'schen Bogen weisser ist als das der Swan'schen Lampe. Leider ist die vom Volta'sche Bogen erzeugte Lichtmenge nicht gleichmässig über die ganze Läng desselben vertheilt.

Bei Anlagen von elektrischer Glühlichtbeleuchtun ist eine Vorrichtung nöthig, mittels welcher bei etwa eintretendem kurzen Schluss in einer Lampe der Strom in dem Stromkreise derselben unter brochen wird, damit nicht die dünnen Drähte sich übermässig erhitzen Edison schaltet zu diesem Zwecke ein Stück Bleidraht mit ein. Anstat des oxydirenden und durch feuchte Luft leicht abgefressenen Bleidrahte wenden Edmunds u. Comp.[3]) in Halifax Zinn-, Blei- oder eine ander Metallfolie an, welche auf einem isolirenden Stoffe so angebracht ist

1) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 331.
2) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 80; 245 S. 375.
3) Engineering 34 S. 11.

dass weder Dunst, noch Hitze sie verzehrt, und deren Masse gerade hinreicht, um etwas mehr Strom durchzulassen, als für eine Lampe nöthig ist. Der daraus gebildete Stöpsel ist von solcher Form und solchem Querschnitt, dass er stets in der Mitte schmilzt, die beiden Contactfedern daher niemals durch überspringende Funken oxydirt werden. Der Hauptleiter wird an der Verbindungsstelle von dem isolirenden Material entblösst, darauf in die Verbindungsklemme *k* (Fig. 312) gelegt und deren Schraube angezogen, so dass eine gute und sichere Berührung hergestellt

Fig. 312.



wird. Der dünne Lampendraht *d* wird unter und durch die Holzscheibe *H* durch das Loch in deren Mitte geführt und unter die Contactfeder f_2 gelegt; der Stöpsel *s* wird dann unter die beiden Contactfedern f_1 und f_2 geschoben, die Holzscheibe mittels der beiden seitlichen Löcher an die Wand geschraubt und endlich das Ganze mit einer Kappe überdeckt, zum Schutz gegen Zufälle. Diese Stöpsel schmelzen, ohne dass wie beim Bleidraht das geschmolzene Metall heraustropft. Sind mehrere Lampen zu einer Gruppe vereinigt, so werden auch ihre Stöpsel auf einer gemeinschaftlichen Platte angebracht und mittels derselben Schutzkappe verdeckt, wobei nur eine einzige Verbindungsklemme an den Hauptleiter angelegt wird.

Die Pulverfabrik in Saint-Chamas wird durch 60 Edison'sche Glühlichter von je 2 Carcel Leuchtkraft, welche in Nischen der Mauern angebracht sind, erleuchtet. Die erforderliche Kraft von 8 Pferdekr. liefert eine Turbine [1]). — Die Beleuchtung der Earnock-Kohlengrube mit Swan'schen Lampen soll sich bewähren [2]).

Versuche zweier Commissionen [3]) auf der Pariser Ausstellung mit den Incandescenzlampen von Maxim, Edison, Lane-Fox und Swan ergaben im Wesentlichen folgende Resultate:

1) Génie civ. 1882 S. *569.
2) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 93.
3) Compt. rend. 95 S. 946.

	Maxim I	Maxim II	Edison I	Edison II	Lane-Fox I	Lane-Fox II	Swan I	Swan II
Ohm	43	41	130	137	28	27	31	33
Volt	75	57	91	90	50	44	48	47
Ampère	1,74	1,38	0,70	0,65	1,77	1,59	1,55	1,47
Meterkilogr. Arb. .	13,28	7,94	6,50	5,91	8,95	7,09	7,62	7,06
Mittl. Licht-Int. . .	2,80	1,25	1,57	1,36	1,64	1,16	2,19	1,16
Carcell für 1 Pferdkr.	15,89	12,42	18,12	15,29	13,74	12,61	21,55	12,92

Für eine seit einigen Monaten im Betriebe befindliche Beleuchtu
mit 160 Swan'schen Glühlampen zu je 10 bis 12 Normalkerzen
gibt sich folgende Kostenberechnung[1]:

2 Satz Lichtmaschinen zu 2280 M.	4 560 M.
160 Glühlampen, System Swan, zu 7 M.	1 120
40 Glühlampen in Reserve zu 7 M.	280
160 Verbindungsstücke zu 1,20 M.	192
16 Widerstandsapparate zu 33,50 M.	536
12 Umschalter zu 12,50 M.	150
Für 160 Lampen Drahtleitungen, die Lampe zu 12 M. .	1 920
Transport und Montirung	350
Bauliche Vorkehrungen, Fundamente der Maschinen . .	262
Transmissionstheile, Vorgelege mit Ausrückungen etwa 800 Kilogrm., für 100 Kilogrm. 65 M.	520
Riemen, 1 Quadratm. zu 66 M.	610
Anlagekosten	10 500 M.

In jährlich rund 2000 Brennstunden soll durchschnittlich nur
Hälfte der Lampen brennen, so dass nur $80 \times 2000 = 160\,000$ Lamp
brennstunden in Berechnung kommen. Die Betriebskosten setzen s
zusammen aus der Verzinsung des Anlagekapitals zu 5 Proc., dann d
Kosten für die Abnutzung der Lichtmaschinen, welche, wie eine m
als 2jährige Erfahrung beweist, ausser einem sehr geringen an Comm
tator und Lagern, sozusagen gar keinen Verschleiss zeigen, dann für
Transmissionstheile und Riemen, während die Leitungen nicht abgenu
werden. Von den Lampen dagegen soll angenommen sein, dass sie
500 bis 600 Brennstunden erneuert werden müssen, weshalb die vol
Kosten dafür getrennt mit 5,50 M. für das Stück eingestellt sind.
dürfte also gegenüber der allgemeinen Annahme einer Amortisation
5 Proc. eine solche von durchschnittlich 7,5 Proc. eher zu hoch als
nieder gegriffen sein. Danach erhält man:

Zinsen 5 Proc. von 10 500 M.	525 M.
Amortisation 7,5 Proc. von 10 500 — 1120 (Lampen) = 9380 M.	700
160 Lampen 2mal im Jahr erneuert zu 5,50 M. . . .	1760
Schmiere	100
Putzwollen u. dgl.	25
Ausbesserungen	50
	3160 M.

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1882 S. 673.

Wartung wird stets vom Maschinisten nebenbei besorgt. Somit stellen sich die Betriebskosten für Lampe und Stunde auf (3160 × 100): 160 000 = 1,97 Pf.

Ist es wie z. B. bei Fabrikbeleuchtungen möglich, die Betriebskraft von einem grösseren Motor zu nehmen, der dieselbe im Ueberschuss hat und können die elektrischen Maschinen im Motorenraum untergebracht werden, so dass also ebenfalls keine Extrabedienung nöthig ist, so können nach den Decker'schen Rechnungen 7 Pf. für 1 Pferdekr. und Stunde in Ansatz gebracht werden; die Kosten für Amortisation des Lokales und für den Maschinisten kämen in Wegfall.

Zinsen und Amortisation von 200 M. für Fundamente	20 M.
Kosten für 1000 Brennstunden, 16 Pferdekr. zu 7 Pf. . .	1120
	1140 M.

Betriebskraft für Lampe und Stunde = (1140 × 100) : 160 000 = 0,71 Pf.

Somit Gesammtbetriebskosten für Lampe und Stunde 1,97 + 0,71 = 2,68 Pf. Dem entspricht der Gaspreis, bei gleichen Kosten des Gaslichtes, von (2,68 × 1000) : 125 000 = 21,4 Pf.

Die Kosten einer Beleuchtungsanlage von 200 Swan-Lampen zu je 18 Kerzenstärken, welche O. E. Coope[1]) auf seinem Landsitze Berechurch Hall, etwa 5 Kilom. von Colchester, einrichten liess, unter Gegenüberstellung der Anlagekosten für Gasbeleuchtung betragen:

4 Dynamomaschinen	8 100 M.
Maschine, Kessel, Riemen	6 006
Transmission	500
Maschinen-Fundirung	800
Dampf- und Dynamo-Maschinenhaus	3 000
220 Swan-Lampen	1 100
Rohre, Kabel, Umschalter u. dgl.	1 524
Aufstellung, Legen der Drähte u. dgl.	1 800
Leuchter, Lüster u. dgl.	5 378
Aufbrechen und Wiederherstellen der Wände, Fussböden u. a.	1 200
	29 408 M.

Gas

Maschine, Gebäude, Aufstellung	14 800 M.
Hauptgasrohr zum Haus	1 500
Röhrenlegen im Haus	4 000
Aufbrechen und Wiederherstellen	1 000
Leuchter, Lüster und dgl.	5 378
	26 678 M.

Die Kosten der Gasanlage, einschliessl. unvorhergesehener Auslagen, können also etwa gleich den Kosten der Anlage für elektrisches Licht genommen werden. Bei 1150 Brennstunden jährlich für jede Lampe gibt Coope die Betriebskosten wie folgt:

---

1) Engineering 35 S. 57; Dingl. polyt. Journ. 247 S. 391.

Kohlen, 20 M. für 1 Tonne	770 M.
Maschinenwärter (30 M. die Woche)	1560
Erneuerung von 153 Lampen (zu 5 M.)	765
Amortisation der Maschinen (10 Proc.)	1480
„ „ Leitung (5 Proc.)	80
	4655 M.
Dazu Kapitalzinsen (5 Proc.)	1470
	6125 M.,

d. h. 2,7 Pf. für die Brennstunde und Lampe. Coope schätzt die Betriebskosten auf 8000 M., was etwa 21 Pf. für 1 Kubikm. gleichkommen wird, bei der Annahme, dass 0,17 Kubikm. Gas in der Stunde ein 18 Kerzen gleiches Licht geben würden.

Krimping[1]) hat in der Schneidemühle von Goldstein in Kattowitz eine Beleuchtung mit Siemens'schen Glühlampen von je 12 Normalkerzen eingerichtet; er macht über die Kosten folgende Angaben:

Kohlenverbrauch für Stunde und Pferdekraft . . . 3,5 Kilogrm.
Kohlenpreis für Oberschlesien . . . . . 60 Pf. für 100 Kilogrm.
Brenndauer einer Lampe . . . . . . 400 Stunden.

Preis einer Anlage mit:	40	100	150 Lampen
1) ohne Dampfmaschine und Kessel u. dgl.	3000	5000	6000 Mark
2) mit „ ohne „ „	4500	7000	9000 „
3) „ „ und „ „	6000	10 000	12 000 „

Bedienung und Schmiermaterial bei 1) 30 Pf. für Stunde
„ „ „ „ 2) 40 „ „ „
„ „ „ „ 3) 60 „ „ „

Amortisation und Zinsen: Bei einer Brennzeit von 600 bis 1000 Stdn. jährl. 10 Proc.
„ „ „ „ über 1000 „ „ 15 „

Die Kosten für Lampe und Stunde setzen sich zusammen aus:

1) Verbrauch an Lampen . 0,7 Pf.
2) Betriebskraft . . . . 0,2 „
3) Bedienung, Schmiermaterial u. s. w.

Bei einer Anlage mit:	40	100	150 Lampen
ohne Dampfmaschine und Kessel	0,75	0,3	0,2 Pf.
mit „ ohne „	1,0	0,4	0,27 „
„ „ und „	1,5	0,5	0,4 „

4) Amortisation und Zinsen:

Anzahl der jährlichen Brennstunden bis 1000.

Bei einer Anlage mit:	40	100	150 Lampen
ohne Dampfmaschine und Kessel	$\frac{750}{Z}$	$\frac{500}{Z}$	$\frac{400}{Z}$ Pf.

Desgl. über 1000. Bei einer Anlage mit:	40	100	150 Lampen.
ohne Dampfmaschine und Kessel	$\frac{1125}{Z}$	$\frac{750}{Z}$	$\frac{600}{Z}$ Pf.
mit „ ohne „	$\frac{1688}{Z}$	$\frac{1050}{Z}$	$\frac{900}{Z}$ „
„ „ und „	$\frac{2250}{Z}$	$\frac{1500}{Z}$	$\frac{1200}{Z}$ „

1) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1882 S. 326.

Demnach betragen die Kosten etwa für Lampe und Stunde, wenn eine Dampfmaschine und Kessel vorhanden:

Anzahl der jährlichen Brennstunden	Bei einer Anlage von		
	40 Lampen	100 Lampen	150 Lampen
600	2,9 Pf.	2,0 Pf.	1,8 Pf.
800	2,6 „	1,8 „	1,6 „
1000	2,4 „	1,7 „	1,5 „
3500	2,0 „	1,4 „	1,3 „
Wenn Dampfmaschine und Kessel beschafft werden müssen:			
600	4,9 Pf.	3,2 Pf.	2,6 Pf.
800	4,3 „	2,8 „	2,3 „
1000	3,9 „	2,5 „	2,1 „
3500	3,0 „	1,9 „	1,6 „

W. Crookes hat in der Times vom 5. Juni 1882 eine Mittheilung über die Kosten gemacht, welche ihm die Glühlichtbeleuchtung in seinem Hause (7 Kensington Park Gardens) in London verursacht. Eine kleine Bürgin'sche Dynamomaschine wird von einer 3,5 pferdig. Otto'schen Gaskraftmaschine getrieben, welche unter günstigen Verhältnissen 5 Pferdekr. liefern könnte. Die Umgebung zwingt dazu, dass der Lärm der Maschine unterdrückt wird, die deshalb angewendeten Schalldämpfer an der Maschine am Lufteintritt- und Austrittrohr und das hohe Gasabführungsrohr beeinflussen die Arbeit der Maschine so nachtheilig, dass nach Abzug der beim Leergange verbrauchten Arbeit nicht mehr als 2 Pferdekr. für die Elektricitätserzeugung übrig bleiben, die nicht hinreichen, um die Dynamomaschine mit voller Kraft laufen zu lassen, was wieder einen Arbeitsverlust veranlasst. Die nothwendigen Kosten einschliesslich der Lampen und der Drahtlegung überschritten 6000 M. nicht; die hier hohen Kosten der Maschinenanlage wären anderwärts unnöthig gewesen. Die Reinigung und Instandsetzung besorgt jeden Sonnabend Nachmittag ein Maschinenarbeiter für 2,50 M. Die grösste erreichbare Stromstärke ist 11,5 Ampère bei 12 Ohm äusserem Widerstand. Zu speisen sind 10 Stück 20-Kerzenlampen in der Bibliothek und ebenso viel im Speisezimmer; im Gesellschaftszimmer hängt ein Kronleuchter von 21 Stück 4-Kerzenlampen in der Mitte und 6 Stück 20-Kerzenlampen. Ein Paar Lampen befinden sich anderwärts im Hause, so dass ihre Gesammtzahl etwa 50 beträgt. Sie alle können nicht zugleich brennen; doch ist die Maschine kräftig genug, irgend 2 Zimmer ganz und das dritte theilweise zu erleuchten. Die nöthigen Ausschalter sind vorhanden. Die Maschine verbraucht in 5 Stunden (dem Durchschnitt der täglichen Beleuchtungszeit) 15,576 Kubikm. Gas im Preis von 1,75 M., dies macht in vier Wochen ($28 \times 1,75 = 49$) sammt den Reinigungskosten ($4 \times 2,50 = 10$) trotz der unvortheilhaften Erzeugungsbedingungen im Ganzen nur 59 M., während die Gasbeleuchtung (30 Brenner

zu je 0,142 Kubikm. in der Stunde) monatlich 66,50 M. kosten würd Die Amortisation und die Verzinsungskosten glaubt Crookes bei elektrischen Lichte unberücksichtigt lassen zu sollen, wegen dessen zah reicher und sehr schätzbarer Vorzüge.

Der Herzog von Sutherland hat durch die elektrische B leuchtung seines Hauses (Stafford House) in St. James ein gutes Beispi für die Anwendung derselben gegeben. Lampen nach dem Syste Lane-Fox wurden auf der Hauptstiege, im Bankettsaal und in de Bildergallerie hergestellt und geben sehr schöne Wirkung. Sie wurde so weit möglich an den vorhandenen Gasarmen und Candelabern ang bracht, aber es wurden einige Lüster hinzugefügt, besonders in de Bildergallerie. Im Ganzen brennen 250 Lampen, durch 6 Gramme Maschinen Modell *B* gespeist, deren Elektromagnete von einer Gramme Maschine Modell *E* erregt werden. Die Elektromagnete der *B*-Maschine sind hinter einander geschaltet, die rotirenden Anker dagegen nebe einander. Der Gesammtwiderstand der Leitung und der Lampen beträg nur 0,6 Ohm, indem die Lampen in parallelen Bogen verbunden und di angewendeten Leitungen gleichwerthig mit einer Kupferstange vo 16 Millim. Durchmesser sind. Die Maschinen machen ungefähr 100 Umdrehungen in der Minute und werden durch eine Marshall'sch Dampfmaschine von 20 Pferdekr. nominell angetrieben. Die ganz Maschinenanlage ist in einem im Garten errichteten Schuppen unterge bracht. Die Lampen ersetzen etwa 8000 Kerzen und können weder de Vergoldungen, noch den Bildhauer-Arbeiten nachtheilig sein [1]. — J. W. Swan [2]) hebt die Vorzüge der Glühlampen in gesundheitliche Beziehung hervor.

Verwendung der Elektricität in der chemische Industrie. Das Treiben von Maschinen u. dergl. durc Elektricität ist mehrfach und mit Erfolg versucht worden, doch mus in dieser Beziehung auf die Quellen [3]) verwiesen werden.

In wie weit es vortheilhaft ist, Elektricität wieder in Wärme um zusetzen, müssen weitere Versuche zeigen; der elektrische Schmelzofe von C. W. Siemens (J. 1881. 129) setzt $^1/_3$ der von der Dampf maschine gelieferten Arbeit in Wärme um, somit bei sehr guten Dampf maschinen etwa 3 bis 4 Procent der von den Brennstoffen geliefert Wärme. Nach den neuesten Versuchen von C. W. Siemens un A. K. Huntington [4]) gelingt es unter Anwendung von 5 Dynamo maschinen (Modell D_2), welche durch eine 12pferdige Maschine ge trieben einen Strom von 250 bis 300 Ampères lieferten, leicht grösse Mengen von Platin, Nickel, Wolfram und anderen Metallen zu schmelze 10 Kilogrm. Stahlfeilen schmolzen in 1 Stunde, 3 Kilogrm. Schmiedeise

1) Dingl. polyt. Journ. 245 S. 474.
2) Chemic. News 46 S. 59.
3) Dingl. polyt. Journ. 241 S. *368; 243 S. 265; 244 S. 330, 337; 24 S. 193, 233 und 273; 246 S. 367.
4) Chemic. News 46 S. 163.

in 20 Minuten; 350 Grm. Kupfer, unter Kohlenstaub geschmolzen, waren nach $^1/_2$ Stunde fast völlig verdampft. Die Menge des zu schmelzenden Stoffes und die Schmelzdauer sind abhängig von dem Temperaturunterschied zwischen Schmelz- und Verdampfungspunkt und dem Wärmeleitungsvermögen desselben.

Cabanellas[1]) glaubt, dass man bei der Wärmevertheilung auf elektrischem Wege 8 Proc. der Energie der verbrannten Kohle wiedergewinnen könne, also etwa ebenso viel als durch die Kaminfeuerung, aber mit dem Unterschiede, dass diese Wärme vertheilt werden könnte auf beliebig viele Punkte. Hospitalier brachte blos 7,6 Proc. heraus, bei Einrechnung des Widerstandes des äusseren Leiters, des inneren Widerstandes der Maschine u. s. w. aber gar nur 3,8 bis 4,5 Proc. — Der Vorschlag, Dampfkessel mittels Electricität zu heizen[2]), ist kaum ernsthaft zu nehmen.

Wichtig ist die Elektricität für die Gewinnung von Metallen. So liefert die 8 bis 10pferdige Maschine von Siemens und Halske (S. 1144) täglich 250 bis 300 Kilogrm. Kupfer, so dass 1 Kilogrm. Kupfer $= (10 \times 75 \times 60 \times 60 \times 24) : (428 \times 300) = 505$ W.-E. entsprechen würden. Wohlhill erhielt mit 15 Pferdekr. stündlich 43 Kilogrm. Silber bei Hintereinanderschaltung der Bäder, gegen 15 Kilogrm. bei Parallelschaltung, so dass 1 Kilogrm. Silber $= (15 \times 75 \times 60 \times 60) : (428 \times 43) = 220$ W.-E. entspricht; Gramme erhielt bei 48 hinter einander geschalteten Bädern für je 1 Meterkilogrm. 23 Grm. Kupfer[3]). Diese Resultate erscheinen überraschend günstig, wenn man die Wärmeentwickelungen bei Bildung der hier in Frage kommenden Verbindungen damit vergleicht. Dieselbe beträgt z. B. für Kupfersulfat in wässeriger Lösung (für 63,5 Kilogrm. Kupfer) 55960 und für Silbernitrat (214 Kilogrm. Silber) 16780 W.-E. Ferner beträgt nach Thomsen[4]) die Oxydationswärme der folgenden Metalle:

Metall	Reaction	Wärmeentwickelung
Silber . . .	$Ag_2 + O$	5900 W.-E.
Calcium . . .	$Ca + O$	131360
Blei . . .	$Pb + O$	50300
Kupfer . . .	$Cu + O$	37160

Von der bei Herstellung der Metalle aufgewendeten Wärme wird danach nur ein sehr geringer Theil zur Reductionsarbeit verbraucht und ist es daher erklärlich, dass einige derselben vortheilhafter mittels Elektricität hergestellt werden, namentlich wenn sie, wie Magnesium und Aluminium, auf chemischem Wege nicht direkt gewonnen werden können (vgl. S. 120). Entsprechend der Reaction $Mg + Cl_2 = 151000$ W.-E. und $Al_2 + Cl_6 = 321870$ W.-E. sind aber zur Abscheidung von

1) Dingl. polyt. Journ. 243 S. 80.
2) Dingl. polyt. Journ. 234 S. 482.
3) 1 Ampère fällt in 1 Sekunde und in einer Zelle 1,13 Milligrm. Silber, 0,332 Milligrm. Kupfer und entwickelt 0,0105 Milligrm. Wasserstoff.
4) Vgl. A. Naumann: Thermochemie S. 425, 448 und 481.

1 Kilogrm. Magnesium nur 6292 W.-E. und von 1 Kilogrm. Aluminium nur 5960 W.-E. erforderlich, also nicht einmal so viel Wärme, als 1 Kilogrm. Kohle gibt [1]).

Nach L. Manet [2]) wird Blutalbumin vortheilhaft mittels elektrischem Licht gebleicht; eine 24stündige Beleuchtung soll hierzu völlig ausreichen.

Die Gewinnung von Magnesium, Aluminium (S. 120), Kupfer (S. 139 u. 1145), Zink (J. 1881. 106; 1882 S. 176), Cäsium (S. 464) und sonstiger Metalle (S. 157), die Entsilberung des Bleies (S. 156), die Galvanoplastik (S. 200) mit Elektricität, ihre Verwendung in der Analyse zum Fällen von Metallen (S. 127 u. 448), zur Herstellung von Anilinschwarz (S. 968) und anderen Farbstoffen (S. 538), zum Bleichen (S. 380, 967 u. 978), in der Gerberei (J. 1880. 814), zur Reinigung von Spiritus (S. 898), Verbessern von Wein (S. 826), Zerlegen der Fette (J. 1872. 836), Reinigung von Soda (J. 1880. 297), zur Herstellung von Alkalien (S. 367 u. 1880. 306), zum Schmelzen (S. 593) und Beschreiben von Glas (J. 1878. 577) wurde bereits erwähnt, Anzeichen genug, dass die Elektricität für die chemische Technologie von der allergrössten Bedeutung zu werden verspricht, ja es ist nicht unmöglich, dass künftig gerade hier der Schwerpunkt der ganzen Elektrotechnik liegen wird!

Nachtrag. Während des Druckes sind folgende beachtenswerthe Schriften erschienen:

G. Lunge: Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation (Berlin, J. Springer).

G. Lunge: Das Verbot der Phosphorzündhölzchen in der Schweiz und dessen Wiederaufhebung (Zürich, C. Schmidt).

O. Dammer, E. Hoyer und G. Brelow: Technologisches Lexikon (Leipzig, Bibliographisches Institut).

1) Dingl. polyt. Journ. 246 S. 327.
2) Monit. prod. chim. 11 S. 402.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Leipzig. Walter Wigand's Buchdruckerei.



